



Thèse de doctorat de l'UNIVERSITÉ PARIS EST (UPE)

Spécialité: Sciences de l'Univers et de l'Environnement

Ecole doctorale de Sciences, Ingénierie et Environnement (SIE)

Présentée par

Vincent LEMAIRE

Soutenue le 09/07/2015

Modélisation de l'aérosol organique - Impact sur la pollution longue-distance en Europe

Jury de thèse composé de :

Christian Seigneur	Président
José Baldasano	Rapporteur
Bertrand Bessagnet	Rapporteur
Jean-François Doussin	Examineur
Valérie Gros	Examineur
Amandine Rosso	Invité
Isabelle Coll	Directeur de thèse

Table des matières

Introduction.....	1
I - Contexte Scientifique	4
I / 1. La pollution atmosphérique	4
I / 1.1. Les enjeux sanitaires et climatiques.....	5
I / 1.2. Le contrôle réglementaire des concentrations	8
I / 2. Variabilité spatio-temporelle des aérosols atmosphériques	10
I / 3. Connaissance et représentation de l'aérosol organique	14
I / 3.1. L'aérosol organique primaire	14
I / 3.2. Formation d'un aérosol organique secondaire	14
I / 3.3. Représentation du transfert gaz-particule	17
I / 3.4. Vieillessement de l'aérosol organique	21
I / 3.5. Représentation de l'aérosol organique secondaire	24
I / 3.6. Les limitations de ces modèles.....	30
II - Modéliser la pollution atmosphérique particulaire : concepts, atouts et limitations	32
II / 1. Structure des modèles de Chimie-Transport	33
II / 2. Le modèle CHIMERE	34
II / 2.1. Forçages du modèle	35
II / 2.2. Paramétrisations physiques	37
II / 2.3. Chimie des gaz.....	38
II / 2.4. Physico-chimie des aérosols.....	38
II / 3. Modélisation de l'aérosol organique dans les CTM.....	42
II / 3.1. Equilibre entre part primaire et part secondaire	42
II / 3.2. La représentation d'une chimie en phase condensée	44
II / 3.3. La représentation du caractère semi-volatil des aérosols organiques primaires	44

III - Modélisation et évaluation de l'AOS formé par oligomérisation.....	50
III / 1. Description des paramétrisations	51
III / 1.1. L'approche cinétique.....	51
III / 1.2. L'approche pH-dépendante	52
III / 1.3. Implémentation dans CHIMERE	54
III / 1.4. Domaines d'étude	56
III / 2. Mise en œuvre de la simulation de référence	56
III / 2.1. Etude du partage des précurseurs dans le cas de référence	56
III / 3. Formation des oligomères à partir de l'oxydation des COVB	61
III / 3.1. Comparaison des résultats maxima et moyens des 2 approches	61
III / 3.2. Paramètres déterminant la formation d'oligomères avec KPH	63
III / 3.3. Réversibilité et irréversibilité de l'oligomérisation	66
III / 3.4. Contribution des oligomères à l'aérosol organique secondaire	68
III / 4. Etude de la variabilité saisonnière	72
III / 5. Robustesse des approches et constantes de Henry	74
III / 5.1. Influence de la constante de Henry sur le partage des espèces	75
III / 5.2. Impact des K_H sur les concentrations simulées d'oligomères	77
III / 6. Les éléments clés de l'oligomérisation dans les modèles 3D	79
IV - Développement d'un module de production d'AOS à partir de COV lourds.....	83
IV / 1. Les émissions : identification des précurseurs à simuler.....	84
IV / 1.1. Identification des espèces émises.....	84
IV / 1.2. Exploration de la distribution gaz/particule à l'émission	86
IV / 2. Les scénarios du modèle de boîte	87
IV / 2.1. Constantes cinétiques des précurseurs testés dans les scénarios	87
IV / 2.2. Nombre et nature des scénarios du modèle explicite.....	88
IV / 2.3. Etude de la formation d'AO dans les différents scénarios.....	90

IV / 3. Réduction des schémas par itération : principe et résultats	92
IV / 3.1. Méthode de réduction par itération.....	92
IV / 3.2. Dimensionnement des schémas chimiques optimisés	95
IV / 3.3. Sensibilité aux cinétiques d'oxydation des composés secondaires.....	102
IV / 3.4. Détermination des enthalpies de vaporisation	105
IV / 4. Comparaison aux paramétrisations existantes.....	109
IV / 4.1. Paramétrisation de Presto	110
IV / 4.2. Comparaison à l'approche VBS.....	114
V - Implémentation et évaluation du module de formation d'aérosols organiques	118
V / 1. Description des éléments nécessaires à la comparaison mesure-modèle	118
V / 1.1. Les émissions	118
V / 1.2. Les domaines de simulation.....	120
V / 1.3. La campagne de terrain MEGAPOLI	121
V / 2. Campagne d'été MEGAPOLI	123
V / 2.1. Conditions météorologiques durant la campagne	123
V / 2.2. Restitution des concentrations d'oxydes d'azote et d'ozone.....	127
V / 2.3. Restitution de l'AO total	131
V / 2.4. Spéciation primaire et secondaire de l'aérosol organique	134
V / 3. Campagne d'hiver MEGAPOLI.....	147
V / 3.1. Conditions météorologiques.....	148
V / 3.2. Restitution des concentrations d'oxydes d'azote et d'ozone.....	151
V / 3.3. Evaluation de l'aérosol organique	153
V / 3.4. Spéciation de l'aérosol organique	155
V / 3.5. Leçons de l'analyse de la campagne MEGAPOLI.....	160
V / 4. Comparaison à des stations rurales.....	161
V / 4.1. Description des stations rurales retenues	161

V / 4.2. Comparaison aux sorties de CHIMERE.....	162
V / 5. Conclusions	167
Conclusions et Perspectives	169
Conclusions.....	169
Perspectives.....	171
Bibliographie.....	176
Annexes	192
Annexe A	192
Annexe B.....	200
Annexe C.....	201
Annexe D	202
Annexe E	203
Annexe F	204

Table des figures

Figure I-1 - Photographies de l'épisode de pollution à Paris (http://www.airparif.asso.fr).	4
Figure I-2 - Forçage radiatif annuel moyen (W.m^{-2}) pour la période de 1750-2010 et pour les différents constituants des particules atmosphériques (Sulfate, Carbone suie issus des combustibles fossiles (BC FF – <i>Black Carbon from Fossil Fuel</i>), aérosol organique primaire issus des combustibles fossiles (POA FF – <i>Primary Organic Aerosol from Fossil Fuel</i>), feux de biomasse (BB – <i>Biomass Burning</i>), aérosol organique secondaire (SOA – <i>Secondary Organic Aerosol</i>), Nitrate, minérale et la résultante totale. Les boîtes à moustaches hachurées représentent les percentiles 5 à 95 avec la médiane indiquée en trait pleins, ainsi que les valeurs minimales et maximales calculées à l'aide du modèle AeroCom II (Myhre et al., 2013). Les boîtes à moustaches non hachurées correspondent aux meilleures estimations issues de données satellitales dont une incertitude de 90% est associée.	7
Figure I-3 - Principaux effets des particules atmosphériques sur le climat (Forster et al., 2007).....	7
Figure I-4 - A gauche, les concentrations moyennes annuelles de $\text{PM}_{2.5}$ de 25 des plus grandes villes d'Europe pour la période de 2004 à 2006. A droite, l'espérance de vie gagnée si le seuil de dangerosité de l'OMS était respecté (Aphekom 2011).	9
Figure I-5 – (a) Contribution relative locale (en rouge) et importée (en vert) des $\text{PM}_{2.5}$ pour un site urbain de fond de Paris. (b) et (c) Contribution relative locale et importée des constituants majeurs des $\text{PM}_{2.5}$ (Carbone élémentaire (EC – <i>Elemental Carbon</i>), Matière organique (OM – <i>Organic Matter</i>), Nitrate, Sulfate et Ammonium). Ces données ont été compilées sur une période d'un an s'étalant de Septembre 2009 à Septembre 2010. Adapté de Petetin et al., (2014).	11
Figure I-6 - Distribution spatiale des particules fines mesurées par AMS (Aerosol Mass Spectrometer). HOA (<i>Hydrocarbon-like Organic Aerosol</i>); Other OA représente également des aérosols organiques primaires autres que les HOA incluant notamment les BBOA (<i>Biomass Burning Organic Aerosol</i>); OOA (<i>Oxygenated Organic Aerosol</i>); SV-OOA (<i>Semi-Volatile Oxygenated Organic Aerosol</i>); LV-OOA (<i>Low-Volatility Oxygenated Organic Aerosol</i>) Jimenez et al., (2009).	13
Figure I-7 – Représentation schématique de la formation d'aérosols organiques secondaires à partir de l'oxydation de composés organiques volatils et du vieillissement des AOS. Extrait de la thèse de Richard Valorso (2011).	15
Figure I-8 – Mécanisme simplifié de l'oxydation atmosphérique des COV (Kroll and Seinfeld, 2008). 16	
Figure I-9 – Evolution du coefficient de partage au sein de la phase condensée $\xi_i(\%)$ en fonction de la C_{OA} pour trois C_i * différentes caractérisant les bornes des différentes classes de volatilité présentées ici.	20
Figure I-10 – Fonctionnalisation et fragmentation d'un composé organique en phase condensé oxydé par le radical OH (Kroll et al., 2009)	21
Figure I-11 – Différentes voies réactionnelles identifiées pour la formation d'oligomères. (Hallquist et al., 2009).....	22

Figure I-12 – Schématisation des principaux processus régissant le vieillissement des aérosols organiques – « n » indique le nombre de générations (Jimenez et al., 2009).	23
Figure I-13 – Evolution du rendement en AOS en fonction de la masse d'aérosol organique. Les expériences de CSA sont représentées par les carrés blancs et le modèle à deux produits par le trait plein.	25
Figure I-14 – Représentation du vieillissement photochimique associé au formalisme VBS. Shrivastava et al., 2008.	27
Figure I-15 – Vieillissement progressif de la matière organique et distribution des composés organiques semi-volatils sur les différentes classes de volatilité à travers des simulations conduites avec la VBS pour 0 (a), 2 (b) et 4 jours (c) (Donahue et al., 2009).	28
Figure I-16 – Concentrations moyennes de l'aérosol organique total durant la campagne MILAGRO simulées avec le modèle CHIMERE dans sa configuration de référence (droite) et avec une approche VBS (gauche) (Hodzic et al., 2010).	28
Figure I-17 – Histogramme de l'approche VBS-2D illustrant les volatilités et les degrés d'oxydation des produits issus de l'ozonolyse de l' α -pinène.	29
Figure II-1 – Représentation schématique du fonctionnement d'un modèle eulérien de Chimie-Transport : à gauche vue tridimensionnelle d'un maillage type et, à droite, processus considérés dans chacune des boîtes.	33
Figure II-2 – Comparaison des contributions relatives locale (en rouge) et importée (en vert) des différents constituants de l'aérosol fin. Ces données ont été compilées sur une période d'un an s'étalant de Septembre 2009 à Septembre 2010 dans le cadre du projet PARTICULES. Extrait de Petetin et al., (2014).	43
Figure II-3 - Contribution des aérosols organiques oxydés à l'aérosol organique total durant l'été. Les données AMS sont tirées de Zhang et al., (2007) et Shrivastava et al., (2008). Le terme OOA (Oxygenated organic aerosol) désigne les AOS issus de l'approche AMS (en rose). Les colonnes « SOA » bleues et vertes désignent les AOS formés selon les voies de formation dites « traditionnelles » tandis que les colonnes OPOA (Oxygenated primary organic aerosol) jaunes caractérisent la formation d'AOS à partir d'AOP considéré comme des composés semi-volatils et non inerte chimiquement.	45
Figure II-4 – Fonctionnement de GECKO-A (Aumont et al., 2005)	48
Figure III-1 – Domaines de simulation. En rouge est représenté le domaine d'étude ($0.23^{\circ} \times 0.20^{\circ}$). En noir il s'agit du domaine européen de résolution $0.50^{\circ} \times 0.50^{\circ}$ destiné à fournir au domaine principal des conditions aux limites.	56
Figure III-2 – Concentrations moyennes des espèces BiA0D (a et b), BiA1D (c et d), BiA2D (e et f) et BiBmP (g et h) dans la phase gazeuse (colonne de gauche) et dans la phase particulaire (colonne de droite) modélisé par CHIMERE et sur la période du 30 juillet au 3 août 2006.	57

Figure III-3 - Evolution de la fraction particulaire des espèces précurseur d'AOS en fonction de leur constante de Henry (a) et de leur pression de vapeur saturante (b). Le partage des espèces modèles BiA*D est représenté par les points colorés, pour différents contenus en eau liquide et concentrations d'AO. Les zones grisées correspondent à la gamme de valeurs, représentative des conditions atmosphériques.....	59
Figure III-4 – Maxima journaliers d'oligomères (en $\mu\text{g.m}^{-3}$) simulés par CHIMERE dans les deux configurations : KIN (a) et KPH (b), pour la journée du 24 Juillet 2006.....	61
Figure III-5 – Concentrations moyennes d'oligomères pour les approches KIN (a) et KPH (b) pour la période du 20 juillet au 3 août 2006.	62
Figure III-6 - Concentrations moyennes d'oligomères pour l'approche KPH considérant soit un aérosol déliquescent (à gauche) soit un aérosol métastable (à droite) pour la période du 20 juillet au 3 août 2006.....	64
Figure III-7 - Nature de l'aérosol (a), pH de l'aérosol (b) et concentrations gazeuses de BiAOD (c) dans la simulation de référence. Concentrations d'oligomères dans l'approche KPH (d). Les graphiques sont donnés pour le 21 Juillet 2006 à 5 :00 UTC.	65
Figure III-8 – Série temporelle des concentrations de BiAOD (en bleu) dans la simulation de référence, et des concentrations d'oligomères dans l'approche KIN (en rouge), KPH avec aérosol déliquescent (en vert) ou métastable (en noir). Les zones grisées/blanches délimitent les échéances pour lesquelles CHIMERE simule un aérosol sec/déliquescent.	67
Figure III-9 - En colonne gauche et de haut en bas, concentrations moyennes simulées pour l'AOS issu des terpènes dans le cas de référence (a), pour l'approche KIN (b) et pour les approches KPH avec mode déliquescent (d) et métastable (f). A droite, contributions moyennes d'oligomères à l'AOS (en %) respectivement pour les approches KIN (c) et KPH avec mode déliquescent (e) et métastable (h). Ces données sont des moyennes sur la période du 20 juillet au 3 août 2006.....	69
Figure III-10 – Concentrations moyennes gazeuses (ISOPA1 – a ; ISOPA2 - b) et particulières (pISOPA1 – c ; pISOPA2 – d) des produits semi-volatils de l'isoprène sur la période du 20 juillet au 3 août 2006	71
Figure III-11 – Concentrations moyennes simulées d'AOS biogéniques pour le cas de référence (a) et pour la paramétrisation KIN sur la période du 20 juillet au 3 août 2006.....	71
Figure III-12– Concentrations moyennes d'oligomères simulées avec les approches KIN (a) et KPH (b) pour la période du 12 au 26 Décembre 2005.	73
Figure III-13 – Concentrations moyennes gazeuses (colonne de gauche) et particulières (à droite) des SVOC biogéniques hydrophiles pour la période estivale (a et b) et pour la période hivernale (c et d) simulées en configuration de référence.	74
Figure III-14 - Evolution de la fraction particulaire de BiAOD en fonction du pH pour 3 différentes valeurs de K_H ($4.97.10^4$; 4.10^8 ; $4.10^9 \text{ M.atm}^{-1}$) et pour un contenu en eau liquide de 10^{-11}	76

Figure III-15 – Concentrations moyennes d'oligomères issus des terpènes pour les approches KIN (à gauche) et KPH selon les modes déliquescents (au centre) et métastable (à droite) pour trois valeurs de K_H : $4.97 \cdot 10^4 \text{ M.atm}^{-1}$ (a, b et c), $4 \cdot 10^8 \text{ M.atm}^{-1}$ (d, e et f) et $4 \cdot 10^9 \text{ M.atm}^{-1}$ (g, h et i). A noter que l'échelle de la colonne de droite est multipliée par un facteur 4. 77

Figure IV-1- Schéma d'oxydation d'un précurseur donné aboutissant à la formation de n produits qui peuvent à leur tour être oxydé selon n étapes d'oxydations. 83

Figure IV-2– (a) Distribution des émissions de Robinson et al., (2007) – (b) Redistribution des émissions selon nos 5 espèces modèles. 86

Figure IV-3 - Evolution du coefficient de partage en phase aérosol (%) en fonction de la concentration en aérosol organique pour deux températures et pour les 5 précurseurs choisis. Le trait en pointillé délimite deux zones : à gauche des conditions semblables aux conditions atmosphériques, à droite des conditions plus représentatives des chambres de simulation atmosphérique. 87

Figure IV-4 - Impact de la teneur en NOx sur le cycle des HOx d'après le modèle de boîte : (a) et (b) représentant l'évolution de la teneur en radicaux OH et HO₂ respectivement. 89

Figure IV-5 - Evolution temporelle de la masse d'aérosols organiques pour le dodécane (C₁₂), l'hexadécane (C₁₆), l'eicosane (C₂₀), le tetracosane (C₂₄) et l'octacosane (C₂₈) en régime Bas-NOx et Fort-NOx et pour des C_{OA} préexistants de 0.1 – 1 et 10 µg.m⁻³. 91

Figure IV-6 – Représentation schématique du processus itératif pour l'optimisation des paramètres ajustables (coefficients stœchiométriques et constantes de partage, K_p)..... 93

Figure IV-7 – Comparaison de la complexité de schémas considérant pour chaque étape d'oxydation la formation de deux nouveaux produits (schéma A) ou la formation d'un seul nouveau produit (schéma B). 97

Figure IV-8 - Evolution de la masse d'aérosol organique produite en fonction du temps par l'oxydation du précurseur dodécane. Les données issues des simulations GECKO-A sont représentées en trait plein. La production d'AO issue des schémas chimiques optimisés considérant 1 à 3 produits et 1 à 4 générations est représentée en pointillés..... 99

Figure IV-9 - Comparaison des enthalpies de vaporisation expérimentales à celles extrapolées et prédites par la méthode de contribution de groupe pour les alcanes linéaires et les 1-alcanols (Kolská et al., 2005). 106

Figure IV-10 - Evolution du coefficient de partage en phase aérosol (%) pour deux températures différentes : 278K (a) et 288K (b) et pour les 5 précurseurs choisis. En trait plein le partage calculé avec l'enthalpie de vaporisation expérimentale et en pointillé le même calcul mais en considérant une augmentation et une diminution de 10 kJ.mol⁻¹ sur la valeur expérimentale..... 109

Figure IV-11 - Comparaison de la formation d'aérosol organique secondaire en fonction du temps calculée en OD à partir de l'oxydation d'un précurseur avec l'approche explicite réduite (traits pointillés) et la paramétrisation de Presto et al., (2010) (traits pleins). Les graphiques correspondent

au dodécane (a) et à l'hexadécane (b). Le vert, l'orange et le rouge représentent respectivement des C_{OA} de 0,1-1 et $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ 113

Figure IV-12 – Evolution des concentrations massiques en aérosol organique simulées avec un formalisme VBS (a), et avec la paramétrisation réduite issue du schéma explicite en milieu Bas-NOx (b) et Fort-NOx (c). Chaque couleur indique la contribution du précurseur et de ses produits d'oxydation à la formation d'aérosol organique..... 114

Figure V-1- Emissions moyennes journalières (en haut) et distribution en volatilité des aérosols organiques primaires (en bas) dans la version de référence considérant l'AOP sous forme particulaire (à gauche) et dans la version considérant l'existence d'IVOCs et de SVOCs (colonne de droite, cumul des émissions gazeuses et particulaires) pour le domaine régional centré sur Paris, pour le mois de juillet..... 119

Figure V-2– Domaines de simulations : en noir le domaine CONT3 ($0,5 \times 0,5^\circ$), en vert le domaine GN9 ($9 \times 9 \text{ km}$) et en gris le domaine IDF3 ($3 \times 3 \text{ km}$). 120

Figure V-3 – Localisation des trois sites fixes (SIRTA, LHVP et GOLF) lors de la campagne MEGAPOLI. 121

Figure V-4 – Paramètres météorologiques mesurés (points noirs) et simulés (ligne rouge) à la station SIRTA. La température, l'humidité relative, la vitesse et la provenance du vent ainsi que la hauteur de la couche limite (PBL) sont reportés ici avec une résolution horaire..... 124

Figure V-5 - Roses des vents observée (en haut) et simulée (en bas) pour le site du SIRTA : provenance ($^\circ$) et vitesse du vent (en couleurs, m.s^{-1}) durant la campagne d'été MEGAPOLI. La fréquence est indiquée ici en pourcentage..... 125

Figure V-6 - Evolution journalière moyenne de la hauteur de la couche limite, les points noirs représentant les données d'observations et la ligne rouge la simulation WRF. La zone grisée et la zone encadré par des lignes pointillées représentent respectivement l'écart-type associé aux mesures et aux modèles..... 126

Figure V-7 - Evolution horaire (gauche) et journalière moyenne (droite) des concentrations de NOx (ppb) sur les 3 sites. Les ronds noirs représentent les données d'observations, la ligne rouge la simulation de référence. La zone grisée et celle encadrée par des pointillés représentent respectivement +/- 1 écart-type autour des mesures et des sorties du modèle..... 128

Figure V-8 - Evolution horaire (gauche) et journalière moyenne (droite) des concentrations d'ozone (ppbv) sur les 3 sites. Les ronds noirs représentent les données d'observations, la ligne rouge la simulation de référence. La zone grisée et celle encadrée par des pointillés représentent respectivement +/- 1 écart-type autour des mesures et des sorties du modèle..... 130

Figure V-9 - Evolution horaire (gauche) et journalière moyenne (droite) des concentrations d'AO ($\mu\text{g.m}^{-3}$) sur les 3 sites. Sont présentées en noir les observations, en bleu la simulation REF et en rouge RED-OD. La zone grisée et celle encadrée par des pointillés représentent respectivement +/- 1 écart-type autour des mesures et des sorties du modèle. 133

Figure V-10 - Evolution temporelle des concentrations de HOA (bleu clair) et de OOA (bleu foncé) pour les sites GOLF, LHVP et SIRTa déterminées par analyse PMF 2-facteurs. La section grisée (1 et 2 juillet) caractérise un épisode de pollution secondaire tandis que la seconde section (4 Juillet) représente un épisode à caractère local marqué.	135
Figure V-11 - Evolution temporelle des concentrations de HOA observées (en noir) et simulés (en orange) par le modèle REF (à gauche) et le modèle RED-OD (à droite).	137
Figure V-12 – Profils journaliers moyens de HOA observées (en noir) et simulés (en orange) par le modèle REF (à gauche) et le modèle RED-OD (à droite) sur le mois de Juillet.	138
Figure V-13 – Contribution du dodécane (pDOD), de l’hexadécane (pHEX), de l’eicosane (pICO), du tetracosane (pTET) et de l’octacosane (pOCT) à l’aérosol organique primaire.	139
Figure V-14 - Profils journaliers moyens de HOA (à gauche) et de COA (à droite). En bleu, le modèle REF et en rouge le modèle RED-OD. Les zones grisées et bleutées représentent +/- 1 fois l’écart-type associé aux mesures.	141
Figure V-15 - Evolution temporelle des concentrations d’OOA observées (en noir) et simulés par le modèle REF (à gauche) et RED-OD (à droite), les fractions associées à l’AOS d’origine anthropique et biogénique sont respectivement en jaune et en vert tandis que l’AOS issu de l’oxydation des AOP est en rouge.	143
Figure V-16 - Profils journaliers moyens de OOA observées (en noir) et simulés (ASOA – jaune ; BSOA – vert et OPOA - rouge) par le modèle REF (à gauche) et le modèle RED-OD (à droite) sur le mois de Juillet.	145
Figure V-17 - Contribution du dodécane (pDOD), de l’hexadécane (pHEX), de l’eicosane (pICO), du tetracosane (pTET) et de l’octacosane (pOCT) à l’aérosol organique secondaire.	146
Figure V-18 – Contribution (en % massique) des constituants de l’aérosol organique à l’aérosol organique total pour le site du LHVP. Les observations (HOA et OOA) sont présentées en haut, les résultats du modèle de référence (POA, ASOA et BSOA) au centre et ceux du modèle RED-OD (POA, ASOA, BSOA et OPOA) en bas.	146
Figure V-19 – Boîtes à moustaches des contributions des trois principales sources d’aérosol organique (BBOA, HOA et OOA) en milieu urbain et rural (a) et pour des saisons froide et chaude (b). Résultats basés sur 60 séries de données (Belis et al., 2013).	148
Figure V-20 - Paramètres météorologiques mesurés (points noirs) et simulés (ligne rouge) à la station SIRTa. La température, l’humidité relative, la vitesse et la provenance du vent ainsi que la hauteur de la couche limite (PBL) sont reportées ici avec une résolution horaire.	149
Figure V-21 - Evolution journalière moyenne de la hauteur de la couche limite, les points noirs représentant les données d’observations et la ligne rouge la simulation WRF. La zone grisée et les tirets représentent un écart-type pour la courbe considérée.	150

Figure V-22 - Roses des vents observée et simulée à la station SIRTA indiquant la provenance (°) et la vitesse du vent (en m.s^{-1}) durant la campagne d'hiver MEGAPOLI. La fréquence est indiquée ici en pourcentage du temps total.....	151
Figure V-23 - Evolution horaire des concentrations d'ozone et de NOx (en ppbv) mesurées sur les 3 stations de mesures (GOLF – bleu ; LHVP – vert ; SIRTA - vert) durant la campagne d'hiver.....	152
Figure V-24 - Evolution horaire des concentrations d'aérosol organique pour les 3 stations de mesures en hiver (GOLF, LHVP et SIRTA). Evolution journalière moyenne sur les mêmes sites. Pour tous ces graphiques : en noir sont représentées les données d'observations (OBS), en bleu la simulation de référence du modèle CHIMERE (REF) et en rouge la nouvelle paramétrisation développée (RED-OD).	154
Figure V-25 – Contribution moyenne déterminée à l'aide d'analyses PMF 3 à 5-facteurs au GOLF, au LHVP et au SIRTA respectivement.	156
Figure V-26 - A gauche, évolution horaire des concentrations d'AOP et à droite, évolution journalière moyenne des concentrations d'aérosol organique primaire, pour les 3 stations de mesures. En noir sont représentées les données d'observation (OBS), en bleu la simulation de référence du modèle CHIMERE (REF) et en rouge la paramétrisation développée (RED-OD).	157
Figure V-27 - Contribution du dodécane (pDOD), de l'hexadécane (pHEX), de l'eicosane (pICO), du tetracosane (pTET) et de l'octacosane (pOCT) à l'aérosol organique primaire (POA) et secondaire (SOA) en hiver.....	158
Figure V-28 - A gauche, évolution horaire des concentrations d'AOS et à droite, évolution journalière moyenne des concentrations d'aérosol organique, pour les 3 stations de mesures. En noir sont représentées les données d'observation (OBS), en bleu la simulation de référence du modèle CHIMERE (REF) et en rouge la paramétrisation développée (RED-OD).	159
Figure V-29 – Localisation géographique des quatre stations de mesures rurales EMEP (Campisabalos, Harwell, Payerne et Kosetice).	161
Figure V-30 – Evolution temporelle des concentrations d'OC sur les stations de Campisabalos (Espagne), Harwell (Angleterre, Payerne (Suisse) et Kosetice (République Tchèque) de juin 2009 à fin février 2010 : en noir les valeurs mesurées et en couleur les valeurs simulées par les versions REF (en bleu) et RED-OD (rouge) de CHIMERE.	163
Figure V-31 - Evolution temporelle de la distribution de l'OC en ne considérant que les AOP et les OPOA simulés pour la station urbaine (LHVP), et les stations rurales (Campisabalos, Harwell, Payerne et Kosetice).	165
Figure V-32 – Spéciation du carbone organique simulé par le modèle REF (à gauche) et le modèle RED-OD (à droite) pour les quatre stations rurales (Campisabalos, Harwell, Payerne et Kosetice) de juin 2009 à février 2010.	166

Liste des tableaux

Tableau I-1 - Modification de la pression de vapeur d'un composé organique après ajout de groupements fonctionnels basé sur la méthode de contribution de groupe développé par Pankow and Asher 2007. (Adapté de Kroll and Seinfeld 2008). *facteur multiplicatif.....	18
Tableau I-2 – Tableau des caractéristiques physiques associées aux 9 classes de volatilité de l'AOP.	27
Tableau II-1 – Distribution verticale des émissions anthropiques selon les secteurs d'activités. Toutes les valeurs sont exprimées en pourcentage. Extrait de http://www.emep.int	36
Tableau II-2 - Correspondance entre les espèces modèles précurseurs d'AOS dans CHIMERE et les espèces chimiques réelles.....	40
Tableau II-3 Schéma chimique gazeux pour la formation d'AOS dans CHIMERE. Extrait de la documentation du modèle CHIMERE (www.lmd.polytechnique.fr/chimere).....	41
Tableau II-4 – Concentrations saturantes et masse molaire des SVOC aboutissant à la formation d'AOS.	41
Tableau II-5 – Contribution modélisée et calculée de l'AOP et de l'AOS à l'aérosol organique total pour 3 zones urbaines Suisses. Les valeurs calculées sont issues des mesures sur le terrain, les valeurs modélisées sont obtenues avec CAMx (Aksoyoglu et al., 2011).	43
Tableau III-1 –Propriétés des espèces modèles biogéniques hydrophiles et hydrophobes pour la formation d'AOS utilisé dans les différentes simulations conduites avec le modèle CHIMERE. ⁽¹⁾ Constantes de Henry recalculées avec l'approche de contribution de groupe GROMHE (Raventos et al., 2010). ⁽²⁾ Espèce modèle sujette à l'oligomérisation.....	55
Tableau III-2 – Constantes de Henry associées aux 11 produits inclus dans l'espèce modèle BiAOD. .	75
Tableau IV-1– Pression de vapeur et concentration saturantes à 298K des espèces modèles retenues. ¹ (Chickos and Acree, 2003)	85
Tableau IV-2 – Constantes cinétiques utilisées pour représenter l'oxydation du précurseur par le radical OH lors de la première génération d'oxydation (^a Atkinson and Arrey 2003b; ^b estimé par la SAR de Kwok et Atkinson 1995).	88
Tableau IV-3 – Valeurs des conditions environnementales fixées au cours des simulations	89
Tableau IV-4 - NMRSE optimisée pour le dodécane en considérant une seule génération et la formation d'un, deux ou trois produits. Entre parenthèses est représenté le nombre d'itérations nécessaires à l'optimisation.	96
Tableau IV-5 - NRMSE calculée à partir du jeu de données optimisé pour le dodécane en régime Bas-NOx et Fort-NOx, et considérant 1 à 3 produits d'oxydation et 1 à 4 étapes d'oxydation.....	97

Tableau IV-6 – Rendement calculé pour chaque précurseur selon le régime de NO _x et la concentration d'aérosols organiques préexistants considérée pour chaque simulation conduite avec le modèle de boîte.	100
Tableau IV-7 – NRMSE calculé à partir du schéma à 2 produits et comptant 3 générations pour chaque régime de NO _x et pour 3 cas de conditions initiales différentes.	101
Tableau IV-8 - NRMSE calculé à partir du jeu de données optimisé pour l'hexadecane en régime Bas-NO _x et Fort-NO _x et considérant 1 et 2 produits d'oxydation et 1 à 4 étapes d'oxydation.	102
Tableau IV-9 - Schémas retenus pour chaque régime de NO _x pour l'implémentation dans le modèle de Chimie-Transport ainsi que les constantes cinétiques associées à chaque précurseur pour représenter le vieillissement de l'aérosol organique.	103
Tableau IV-10 – Schéma chimique bas-NO _x et fort-NO _x pour représenter l'émission et la volatilité des aérosols organiques primaires.	104
Tableau IV-11 – Estimation des enthalpies de vaporisation des précurseurs, des produits de première génération et de seconde génération (en italique) issus de l'oxydation des différents précurseurs.	107
Tableau IV-12 – Configuration de la paramétrisation de Presto permettant de représenter la formation d'AOS pour la famille des n-alcanes en régime fort-NO _x , à partir d'expériences sur l'heptadécane : α représente la valeur des coefficients stœchiométriques pour les quatre produits.	111
Tableau V-1– Résultats statistiques de comparaison mesure-modèle pour les paramètres météorologiques des simulations WRF durant la campagne d'été.	125
Tableau V-2 – Résultats statistiques de comparaison des concentrations de NO _x mesurées durant la campagne d'été.	129
Tableau V-3 – Résultats statistiques de comparaison des concentrations d'ozone sur les 3 sites durant la campagne d'été.	131
Tableau V-4 - Résultats statistiques de comparaison des concentrations de l'AO total durant la campagne été.	134
Tableau V-5 – Statistiques de comparaison mesure-modèle pour HOA sur les sites de mesures durant la campagne d'été.	138
Tableau V-6 - Statistiques de comparaison des concentrations massiques de HOA au LHVP durant la campagne d'été.	141
Tableau V-7 - Statistiques de comparaison des concentrations massiques d'OOA durant la campagne d'été MEGAPOLI.	144
Tableau V-8 – Résultats statistiques des paramètres météorologiques des simulations WRF durant la campagne hiver.	150

Tableau V-9 - Résultats statistiques des concentrations des polluants gazeux (O ₃ et NO _x) durant la campagne hiver.	152
Tableau V-10 - Résultats statistiques des concentrations de l'aérosol organique total mesurées aux 3 sites durant la campagne hiver.	155
Tableau V-11 – Résultats statistiques des concentrations massiques d'aérosols organiques primaires (HOA et BBOA) sur les 3 sites de mesures durant la campagne MEGAPOLI hiver.	157
Tableau V-12 - Résultats statistiques de comparaison des concentrations massiques d'aérosols organiques secondaires (OOA) sur les 3 sites de mesures durant la campagne MEGAPOLI hiver. ...	159

Introduction

Les mécanismes de formation de la pollution gazeuse sont aujourd'hui bien connus. Depuis plus de 30 ans, notre compréhension de ces phénomènes a permis l'instauration de réglementations sur les émissions, qui visent à contrôler à la fois les polluants primaires comme le dioxyde de soufre (SO_2) ou les oxydes d'azote (NO_x), mais également secondaires comme l'ozone (O_3). Ainsi, les émissions de SO_2 n'étaient que de 227 000 tonnes/an en France en 2011, contre 1 350 000 tonnes/an en 1990. Tous les polluants primaires ainsi réglementés ont subi une réduction - ou tout du moins - une stabilisation de leurs concentrations. L'évolution des concentrations d'ozone est en revanche beaucoup plus préoccupante. En effet, si l'on se concentre sur l'agglomération parisienne, les concentrations moyennes annuelles d'ozone ont connu une hausse de 75% entre 1994 et 2012 (www.airparif.asso.fr). Cela montre que la mise en place de réglementations à l'échelle locale ou régionale ne suffit pas à résoudre les problèmes de qualité de l'air qui y sont rencontrés. Pour expliquer cette tendance, les observations et les modèles ont montré qu'il était indispensable de tenir compte du transport des polluants à l'échelle continentale. De fait, les sources régionales de polluants primaires ne peuvent pas à elles seules expliquer la le développement, l'intensité et la persistance des épisodes de pollution dans les zones urbaines et rurales. C'est pourquoi la pollution longue-distance est aujourd'hui au cœur des préoccupations.

La pollution particulaire est un phénomène complexe qui reste beaucoup plus difficile à comprendre que son pendant gazeux, et même à caractériser - que l'on se situe à proximité des sources ou dans le cadre de l'analyse du transport de particules sur de longues distances. Durant la dernière décennie, une attention particulière a été portée aux particules atmosphériques car elles jouent un rôle clé dans le bilan radiatif terrestre : (i) de manière directe en absorbant et diffusant les rayonnements solaires et telluriques, mais également (ii) de manière indirecte en modifiant les propriétés des nuages et leur temps de vie (Meier et al., 2012). De plus, les aérosols sont à l'origine de problèmes majeurs de santé publique. De nombreuses études épidémiologiques et toxicologiques ont mis en évidence l'influence des particules fines sur certaines maladies respiratoires et cardiovasculaires (Miller et al., 2007 ; Atkinson et al., 2010). Le programme CAFE estime ainsi à 348 000 le nombre de décès annuels prématurés en Europe, imputables à cette pollution particulaire. L'espérance de vie peut ainsi être réduite de plusieurs mois à plusieurs années dans certaines zones d'Europe très urbanisées, comme Paris ou la région du Benelux. Afin d'apporter un soutien scientifique aux réglementations sur les particules il est indispensable de mieux caractériser les sources, l'évolution et la distribution de cette pollution particulaire. En effet, il existe une très grande variété des sources d'émissions d'aérosols atmosphériques, qu'elles soient d'origine biogénique ou anthropique. Et leur impact individuel demeure aujourd'hui encore très incertain.

Les aérosols sont composés d'un mélange de composés organiques et inorganiques. Les processus de production de la fraction inorganique sont bien connus. Mais en ce qui concerne la fraction organique, sa composition, ses processus de formation ainsi que le vieillissement chimique qu'elle subit sont beaucoup moins bien renseignés (Hallquist et al., 2009). Ceci peut s'expliquer par le fait que de très nombreux composés organiques volatils (COV) résidant au sein de l'atmosphère peuvent être précurseurs d'aérosols, et que leur chimie est complexe. Or la fraction organique de l'aérosol

représente 20 à 90% de l'aérosol fin, dont 30 à 70% serait d'origine secondaire, c'est-à-dire résultant de l'oxydation des composés organiques volatils en phase gazeuse (Kanakidou et al., 2005 ; Kroll and Seinfeld 2008). C'est pourquoi depuis plusieurs années, la communauté scientifique porte une part importante de ses efforts sur la compréhension de cette fraction organique particulaire. Des études de laboratoire conduites en chambre de simulation atmosphérique ont ainsi été réalisées, et ont permis d'observer les transformations physico-chimiques des COV et leur partage entre les phases gazeuse et condensée. Des campagnes de terrain de grande ampleur ont également permis de mieux déterminer la composition et les concentrations de l'aérosol organique. Elles s'appuient notamment sur le développement récent d'un spectromètre de masse dédié, l'AMS (Aerosol Mass Spectrometer). Par exemple, lors de la campagne MEGAPOLI (Megacities : Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation) Crippa et al. (2013) ont mis en évidence le fait que 75% environ de l'aérosol organique (OA) est d'origine secondaire en été à Paris. Si l'on combine ces observations à des analyses factorielles de type PMF (Positive Matrix Factorization) il est possible d'identifier l'origine des sources de l'aérosol. Bien sûr, l'identification des contributions locales et importées par cette approche reste entachée d'incertitudes et doit être conduite sur de nombreux cas d'étude. L'élément considéré comme le plus limitant pour comprendre les aérosols est le fait que l'observation ne permet en général pas de suivre les transformations physico-chimiques des composés lors du transport, et de renseigner leur variabilité spatio-temporelle.

Les modèles numériques sont considérés comme des outils indispensables à une meilleure compréhension des processus régissant la formation et l'évolution des aérosols organiques dans l'atmosphère. Les modèles de Chimie-Transport utilisent une approche discrète dans laquelle l'espace considéré est découpé en boîtes homogènes où tous les processus atmosphériques sont traités de manière simplifiée, par résolution de l'équation de conservation de la masse. Cette équation regroupe l'émission, la chimie, le transport et les pertes physiques des polluants atmosphériques. Mais pour ce qui est de la chimie, il est impossible pour ces modèles de considérer l'intégralité de la réactivité de chacun des COV, le nombre d'espèces régissant la formation des aérosols organiques secondaires dépassant de loin le millier d'espèces (Camredon et al., 2007 ; Goldstein and Galbally, 2007 ; Kroll et al., 2011). Les schémas chimiques explicites sont alors une approche alternative, permettant d'étudier l'oxydation complète des composés organiques volatils dans des modèles de boîtes où seule la chimie des espèces est considérée (Aumont et al., 2005). On extrait de l'utilisation de ces schémas explicites des propositions de regroupements d'espèces (en fonction de la réactivité, structure, volatilité, ...) et un schéma réactionnel réduit à quelques centaines de réactions pour une centaine d'espèces. Ils sont alors utilisables dans les modèles de chimie-transport. Les paramétrisations décrivant la formation des aérosols organiques secondaires (AOS) existant au sein de ces modèles tridimensionnels sont déterminées de manière empirique, et se basent sur les résultats d'expériences conduites en chambre de simulation atmosphérique. Et bien qu'elles représentent une vision simplifiée de l'état de l'art des connaissances actuelles, il existe toujours de fortes disparités entre les concentrations d'aérosols organiques secondaires mesurées et simulées (Volkamer et al., 2006). Ainsi, quel que soit le modèle utilisé, les simulations tendent très fréquemment à sous-estimer les concentrations d'aérosol organique (Hodzic et al., 2009 ; Aksoyoglu et al., 2011). Volkamer *et al.* ont mis en évidence le fait que cette sous-estimation s'observait dès la formation de l'AOS et ne faisait que croître avec le vieillissement photochimique de l'aérosol. A partir

de ces constatations, deux principales conclusions peuvent être retirées, la première qui souligne l'insuffisance des voies de production de l'AO dans les modèles tandis que la seconde montre la difficulté des modèles à représenter quantitativement le vieillissement photochimique de l'aérosol. Récemment, des études ont en effet montré que certaines sources d'émissions anthropiques non référencées dans les cadastres d'émissions actuels pourraient fortement contribuer à la formation d'AOS (Robinson et al., 2007 ; Jatar et al., 2014). De plus, la chimie en phase aqueuse, soit par interaction avec la phase aqueuse du nuage ou considérant les aérosols déliquescents, est insuffisamment représentée dans les modèles et son insertion pourrait réduire les différences avec la mesure (Ervens et al., 2011 ; Mouchel-Vallon et al., 2013). En particulier, l'oxydation de l'isoprène - un composé biogénique massivement émis - conduit à la formation d'espèces organiques présentant une forte affinité avec la phase aqueuse et à une formation accrue d'AOS dans les modèles de qualité de l'air en conditions humides (Couvidat and Seigneur, 2011).

Mes travaux de thèse s'inscrivent dans cette problématique de représentation de la formation et du vieillissement photochimique de l'aérosol organique. L'objectif est d'améliorer la représentation de ces processus au sein de modèles tridimensionnels, ici le modèle CHIMERE, afin d'améliorer la prévision des concentrations de particules et apporter un soutien scientifique plus robuste à la définition des réglementations sur les particules. Des approches permettant de représenter des voies majeures de production d'AOS seront tour à tour étudiées, comparées ou améliorées. Pour évaluer les performances de ces paramétrisations dans le modèle CHIMERE, les résultats de simulation seront confrontés à des données de terrain issues des campagnes MEGAPOLI réalisées entre 2009 et 2010 sur la région parisienne. Elles permettent notamment de quantifier les contributions primaire et secondaire de l'aérosol organique.

Cette thèse s'organise en cinq chapitres.

Le chapitre 1 présente le contexte dans lequel s'inscrit cette thèse. Les enjeux sanitaires et climatiques associés à la pollution particulaire y sont rappelés, et une description de l'aérosol organique primaire et secondaire est proposée. Ce chapitre se termine par une discussion des différentes paramétrisations existant pour représenter la formation d'AOS dans les modèles de Chimie-Transport. Le second chapitre consiste en une description détaillée du modèle de Chimie-Transport CHIMERE utilisé durant cette thèse. Enfin, le générateur de schémas chimiques explicite (GECKO-A) sera brièvement décrit. Ses résultats seront utilisés comme base pour le développement d'une paramétrisation originale de l'oxydation et du partage de COV de volatilité modérée à faible. Le chapitre 3 s'intéresse au processus d'oligomérisation, qui se déroule au sein de la phase condensée et aboutit à la formation de composés de haut poids moléculaire, peu volatils. Il est reconnu comme une source importante d'AOS et une voie majeure de vieillissement de l'AO. Sa représentation peut permettre d'améliorer la simulation du transport à longue distance des aérosols. Une comparaison détaillée de deux paramétrisations de ce processus sera présentée et discutée. Les chapitres 4 et 5 sont centrés sur les émissions de COV de volatilité modérée et leur rôle dans la production d'AOS. Le chapitre 4 présente la méthodologie adoptée pour concevoir et mettre en œuvre un nouveau schéma chimique pour CHIMERE à partir de simulations explicites. Enfin, le chapitre 5 présente l'implémentation de ce nouveau schéma dans CHIMERE et son évaluation face aux données de la campagne MEGAPOLI et à celles issues de stations rurales du réseau EMEP.

I - Contexte Scientifique

I / 1. La pollution atmosphérique

L'impact de l'activité anthropique sur la composition de l'atmosphère s'exprime à différentes échelles spatiales et temporelles. En effet, les phénomènes de pollution atmosphérique découlent de la présence d'une multitude de composés chimiques dont le maillage d'émission, la cinétique de production ou encore la capacité à se transporter sont extrêmement variés. Ces phénomènes sont en outre de durée et d'intensité variables, car leur dynamique est fortement déterminée par les conditions météorologiques qui prévalent à un instant et sur une région donnée. Les épisodes de pollution obéissent néanmoins à une même logique physique d'accumulation des polluants sous forme primaire près des sources denses, de dilution et de production d'espèces secondaires sous le vent des sources tandis que l'ensemble des espèces subit différentes formes de pertes - réversibles ou non (pertes par dépôt, lessivage, transformations chimiques). De ce fait l'atmosphère urbaine, qui représente un milieu intensément émetteur et densément habité, constitue un enjeu critique pour la qualité de l'air car c'est là que l'on trouve généralement les concentrations de polluants les plus élevées. La pollution atmosphérique recèle enfin une complexité liée à l'état des polluants : les principales espèces émises peuvent en effet se trouver sous forme gazeuse (oxydes d'azotes, composés organiques volatils, dioxyde de soufre, monoxyde de carbone) ou particulaire (fraction carbonée, inorganique, minérale) tout en continuant à interagir du fait du contact permanent existant entre ces deux phases.

L'émission de polluants anthropiques résulte d'un ensemble de comportements et processus mais, en zone urbaine, la combustion des énergies fossiles représente une part significative des polluants émis vers l'atmosphère (Seinfeld et Pandis, 1998), cristallisant ainsi l'attention des acteurs scientifiques et politiques de la qualité de l'air. Au cœur des grandes mégapoles, ces émissions peuvent entraîner la formation d'un brouillard brun appelé *smog photochimique* qui interfère avec le rayonnement solaire et induit une diminution significative de la visibilité. La Figure I-1 illustre ce phénomène, en présentant deux photographies identiques de l'agglomération parisienne, prises à deux jours d'intervalle seulement.

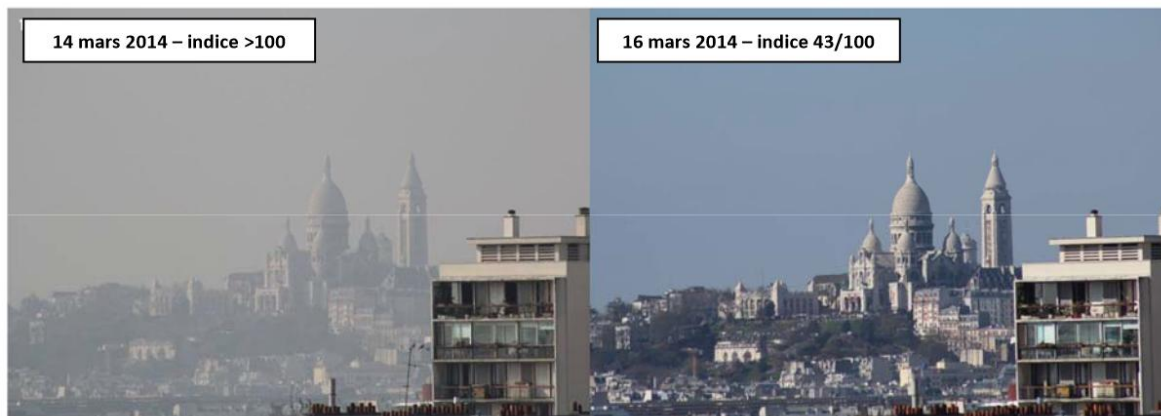


Figure I-1 - Photographies de l'épisode de pollution à Paris (<http://www.airparif.asso.fr>).

La photographie de gauche (14 mars 2014) correspond au plus fort d'un épisode particulaire, et a été prise lors d'une journée pour laquelle un indice global de pollution très élevé (>100) avait été calculé. Celle de droite en revanche (prise le 16 mars 2014) coïncide avec la fin de l'épisode de pollution et est associée à un indice de pollution plus faible ($26 < \text{indice} < 50$). Ces épisodes de pollution ont connu une amplitude au moins nationale et ont de ce fait touché plusieurs régions françaises (Alsace, Rhône-Alpes, Nord-Pas-de-Calais, Provence-Alpes-Côte d'Azur). Comme un grand nombre d'épisodes de nature primaire, ils sont dus à l'accumulation de polluants anthropiques gazeux et particulaires dans des zones de forte émission, en l'absence de vent fort et de précipitation et peuvent être aggravés par la présence d'une inversion dans le profil vertical de température, ralentissant ou bloquant leur dispersion dans l'atmosphère.

I / 1.1. Les enjeux sanitaires et climatiques

La pollution atmosphérique a été et est encore aujourd'hui à l'origine de maladies respiratoires et cardio-vasculaires. Historiquement, en décembre 1952, la ville de Londres a été le centre de l'un des plus intenses épisodes de pollution en Europe, ayant causé environ 12 000 décès du fait de très fortes concentrations de dioxyde de soufre dans l'atmosphère (Bell and Lee Davis, 2001). Ce type d'évènement a initié d'immenses efforts de contrôle et d'optimisation des procédés industriels, qui ont notamment mené à la quasi disparition de la problématique du dioxyde de soufre en zone habitée. Aujourd'hui pourtant, subsiste en ville une pollution de proximité.

Pour sa part gazeuse, elle est notamment liée aux émissions d'oxydes d'azotes (NO_x), une famille de polluants issus principalement des combustions routières. Cette famille recouvre le dioxyde d'azote (NO_2) et le monoxyde d'azote (NO). Si une exposition à long terme au NO_2 peut altérer la fonction pulmonaire et augmenter les risques de troubles respiratoires, NO n'a quant à lui pas d'impact avéré sur la santé mais il peut se retrouver sous la forme chimique NO_2 rapidement après son émission, en réagissant localement avec l'ozone ou avec des radicaux organiques atmosphériques. Enfin, en présence de quantités importantes de composés organiques volatils (COV) et d'un rayonnement solaire suffisamment intense, NO_2 conduit à la formation d'ozone troposphérique (O_3), un composé auquel une surexposition ponctuelle ou récurrente peut entraîner des problèmes respiratoires et cardio-respiratoires, selon l'*American Cancer Society*. De récentes études épidémiologiques suggèrent même que l'ozone pourrait avoir des effets sur le développement cognitif et les naissances prématurées (projet REVIHAAP - *Review of evidence on health aspects of air pollution*). Le projet souligne cependant le fait que malgré une bonne connaissance des effets de chacun de ces polluants il est très difficile de déterminer l'origine exacte et le polluant responsable des problèmes sanitaires observés du fait qu'en ville les populations sont exposées simultanément à un mélange de polluants.

Mais la pollution particulaire est récemment devenue l'élément majeur des préoccupations sanitaires atmosphériques. Quelle que soit leur taille, elles peuvent être à l'origine de maladies respiratoires et cardiovasculaires (voire par exemple les études récentes de Brunekreef and Forsberg, 2005) mais plus leur diamètre est fin, plus elles peuvent pénétrer profondément dans l'appareil respiratoire et interagir avec l'organisme. C'est pourquoi les particules sont généralement classées selon leur dimension. On distingue notamment les particules grossières dont le diamètre aérodynamique est inférieur à $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) et les particules fines dont le diamètre aérodynamique

est inférieur à $2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$). De plus, à la différence des polluants gazeux, les particules atmosphériques sont composées d'une multitude d'espèces chimiques (organiques et inorganiques) associées sous plusieurs formes et états (solide ou liquide, différents degrés d'oxydation du carbone, de l'azote, du soufre...) et d'origine diverses (terrigène, biogénique, anthropique). Lorsqu'elles pénètrent au sein du système respiratoire, les particules peuvent alors entraîner avec elles d'autres polluants adsorbés à leur surface, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques ou encore des métaux de transitions. S'ils sont pour la plupart inertes chimiquement, ils peuvent se dissoudre dans le corps et engendrer des inflammations, c'est le cas par exemple de l'oxyde de Zinc (Gilmour et al., 2006 ; Charrier and Anastasio, 2011). De ce fait, les effets de chacune de ces deux classes de particules peuvent être différents en raison de leur composition chimique spécifique et de leurs propriétés physiques (taille, nombre et surface d'échange) (projet REVIHAAP). A titre d'illustration, de récentes études épidémiologiques et toxicologiques indiquent qu'une exposition à des concentrations de $\text{PM}_{2.5}$ trop importantes peut entraîner des inflammations respiratoires, du diabète et des alternations des processus électriques du cœur (Brook et al., 2010 ; Krämer et al., 2010 ; Raaschou-Nielsen et al., 2013). Bien que les effets néfastes induits par les particules sur la santé soient reconnus par la communauté scientifique, il reste néanmoins impossible à l'heure actuelle d'affecter un effet sanitaire spécifique à une fraction chimique donnée des particules, et donc de l'attribuer à une source d'émission particulière (EPA 2009).

Mais l'effet sur la santé n'est pas le seul impact environnemental des particules atmosphériques, qui impactent également le climat de manière directe et indirecte. L'impact direct de ces particules est lié à leurs propriétés optiques qui leur permettent d'absorber ou de diffuser les rayonnements solaires et telluriques. Encore une fois, la composition des particules joue un rôle essentiel sur leur impact sur le forçage radiatif. Ceci est illustré par la Figure I-2 qui présente le forçage radiatif annuel moyen (W.m^{-2}) induit par chaque constituant majeur de l'aérosol. Il en résulte que le carbone suie, espèce absorbante, entraîne un réchauffement de l'atmosphère (forçage positif) tandis que les sulfates refroidissent l'atmosphère (forçage négatif). Si l'on s'attache à la contribution totale de tous les constituants majoritaires des particules on en conclut que la présence de ces particules dans l'atmosphère contribue en moyenne à un refroidissement de l'atmosphère, même si de fortes incertitudes persistent.

L'effet indirect des particules sur le climat est lié au fait qu'elles sont à l'origine de la formation des nuages, via leurs propriétés hygroscopiques (condensation de vapeur d'eau), et que leur présence conditionne une partie des caractéristiques microphysiques des nuages. Les principales caractéristiques des particules qui influencent la formation des nuages sont leur distribution en taille, leur concentration en nombre ainsi que - comme nous l'avons vu précédemment - les propriétés optiques des différents constituants chimiques qui les composent. La Figure I-3 présente une illustration schématique des effets directs et indirects des particules atmosphériques (Forster et al., 2007). On voit sur cette figure que l'un des effets indirects des particules sur le climat est l'effet Twomey (Twomey, 1974) : l'accroissement du nombre de noyaux de condensation nuageuse dans l'atmosphère entraîne une réflexion plus importante du rayonnement solaire vers l'espace, conduisant ainsi au refroidissement de l'atmosphère. Cet accroissement influence également la taille des gouttelettes de nuages (plus petites), ce qui réduit l'intensité des précipitations. Cette

modification entraîne également une augmentation de la durée de vie du nuage et renforce le refroidissement de l'atmosphère via l'effet Albrecht (Albrecht, 1989).

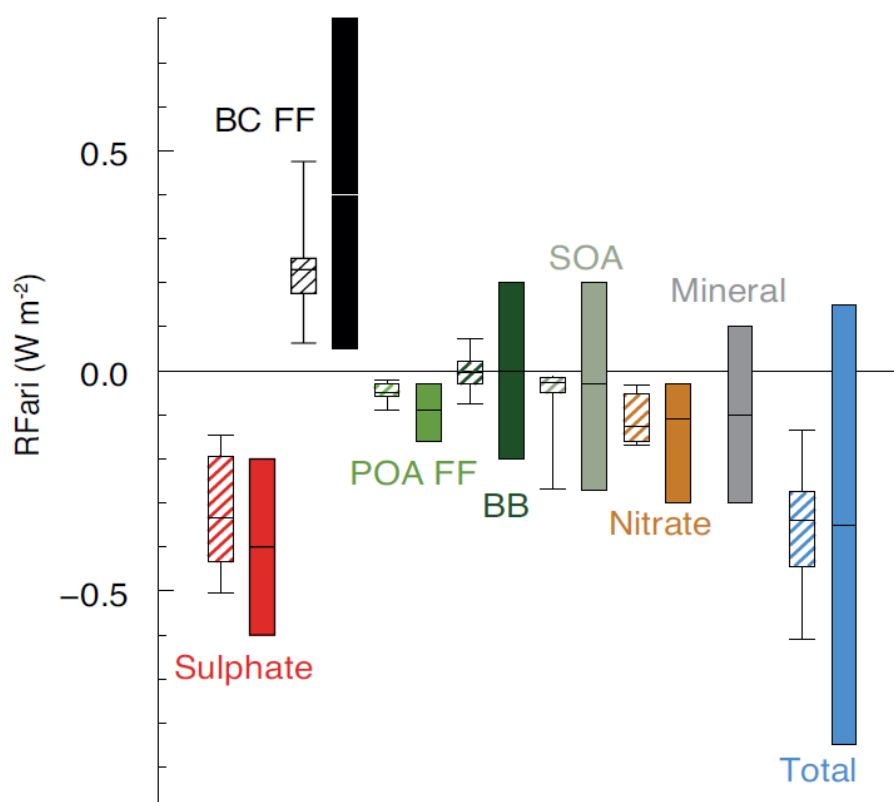


Figure I-2 - Forçage radiatif annuel moyen (W.m^{-2}) pour la période de 1750-2010 et pour les différents constituants des particules atmosphériques (Sulfate, Carbone suie issus des combustibles fossiles (BC FF – *Black Carbon from Fossil Fuel*), aérosol organique primaire issus des combustibles fossiles (POA FF – *Primary Organic Aerosol from Fossil Fuel*), feux de biomasse (BB – *Biomass Burning*), aérosol organique secondaire (SOA – *Secondary Organic Aerosol*), Nitrate, minérale et la résultante totale. Les boîtes à moustaches hachurées représentent les percentiles 5 à 95 avec la médiane indiquée en trait pleins, ainsi que les valeurs minimales et maximales calculées à l'aide du modèle AeroCom II (Myhre et al., 2013). Les boîtes à moustaches non hachurées correspondent aux meilleures estimations issues de données satellitales dont une incertitude de 90% est associée.

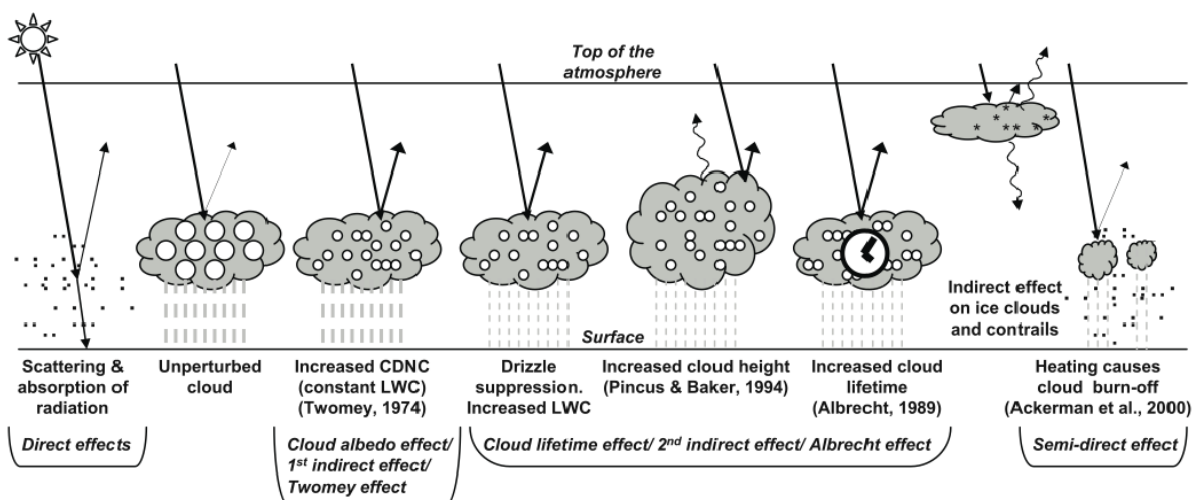


Figure I-3 - Principaux effets des particules atmosphériques sur le climat (Forster et al., 2007)

Enfin il est important de noter que contrairement aux principaux gaz à effet de serre comme le CO_2 , dont les concentrations sont homogènes sur l'ensemble du globe car inerte chimiquement, les particules atmosphériques présentent une forte hétérogénéité spatiale rendant ainsi plus complexe l'estimation de leur impact sur le bilan radiatif terrestre.

I / 1.2. Le contrôle réglementaire des concentrations

Les réglementations sur les particules sont beaucoup plus récentes que celles appliquées aux espèces gazeuses en raison de la difficulté de les observer et de la complexité de leur comportement atmosphérique. Par comparaison aux premiers polluants réglementés par les Nations Unies à cause de leur rôle majeur dans les pluies acides (SO_2 , Helsinki, 1985 – NO_x , Sofia, 1988), les premières réglementations sur les PM_{10} et les $\text{PM}_{2.5}$ ont vu le jour respectivement en 1999 et 2008 (Ademe – www.ademe.fr).

Les réglementations sur les polluants atmosphériques s'expriment sous la forme de réduction d'émissions corrélées à des seuils de concentrations à ne pas dépasser. Les objectifs de qualité de l'air et d'émission sont fixés pour une année donnée, mais doivent être atteints progressivement. Afin de suivre l'évolution dans le temps des efforts de ses états membres, la communauté européenne exige alors de chacun une estimation régulière de ses émissions par secteur d'activité (industrie, agriculture, transport...). A l'heure actuelle les normes européennes fixent les seuils réglementaires pour les PM_{10} à $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ en concentration journalière moyenne, à ne pas dépasser plus de 35 jours par an, tandis que les concentrations annuelles moyennes sont de $40 \mu\text{g.m}^{-3}$. Du fait de leur petite taille et de leur capacité à pénétrer plus en profondeur dans le système respiratoire, les $\text{PM}_{2.5}$ sont soumises à d'autres réglementations : les valeurs limites annuelles moyennes étaient en 2011 de $27.9 \mu\text{g.m}^{-3}$. A partir de cette date, une décroissance linéaire du seuil est préconisée afin d'atteindre le seuil limite de $25 \mu\text{g.m}^{-3}$ en 2015 et le seuil réglementaire de $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ imposé par les instances européennes pour l'année 2020. Mais les législations européennes sont jugées insuffisantes par l'organisation mondiale de la santé qui recommande, afin de minimiser les effets sanitaires sur les populations, des seuils annuels limites de 20 et $10 \mu\text{g.m}^{-3}$, avec des concentrations moyennes journalières qui ne devraient pas excéder $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $25 \mu\text{g.m}^{-3}$ plus de trois jours par an respectivement pour les PM_{10} et $\text{PM}_{2.5}$. Le projet Aphekom (2011), qui résulte de la collaboration sur trois ans de 60 scientifiques travaillant dans 25 grandes villes d'Europe réparties sur 12 pays différents, propose des concentrations annuelles moyennes comparables de particules dans les grandes zones urbaines européennes. Ces résultats sont présentés sur la Figure I-4. On voit que toutes les villes mentionnées ici - à l'exception de Stockholm - présentent des concentrations annuelles moyennes dépassant le seuil de dangerosité défini par l'OMS. Des travaux menés dans le cadre du projet montrent que, si ce seuil était respecté, l'espérance de vie moyenne pourrait être augmentée dans l'ensemble des villes, de quelques mois pour les moins polluées jusqu'à presque deux ans pour la ville de Bucarest qui présente les concentrations annuelles moyennes les plus fortes.

Bien qu'elles soient pointées du doigt comme insuffisantes, les réglementations européennes fixées pour les particules ne sont pas pour autant faciles à respecter. En 2011, 81% des états membres de l'Union Européenne dont la France ne peuvent atteindre leurs objectifs de qualité de l'air

(developpement-durable.gouv.fr). Afin de réussir à réduire les concentrations des particules atmosphériques et viser des objectifs plus ambitieux, il est indispensable de bien comprendre les origines et les processus de formation de ces particules. Mais les obstacles sont nombreux. En effet, la composition des particules présentes dans une atmosphère donnée est conditionnée par une très grande diversité des sources de particules (combustion, frottements, (re)mise en suspension...). A ceci s'ajoute le fait que les particules ont de multiples voies possibles d'évolution chimique ou physique, et qu'elles interagissent à la fois entre elles et avec les espèces gazeuses (en fonction des paramètres météorologiques), ce qui ajoute un niveau de complexité supplémentaire à la prévision de leur comportement dans l'atmosphère. Sur ces points, il est donc critique de poursuivre l'ensemble des efforts de développement des outils métrologiques, et de soutenir l'amélioration des connaissances par le terrain, le laboratoire et la modélisation.

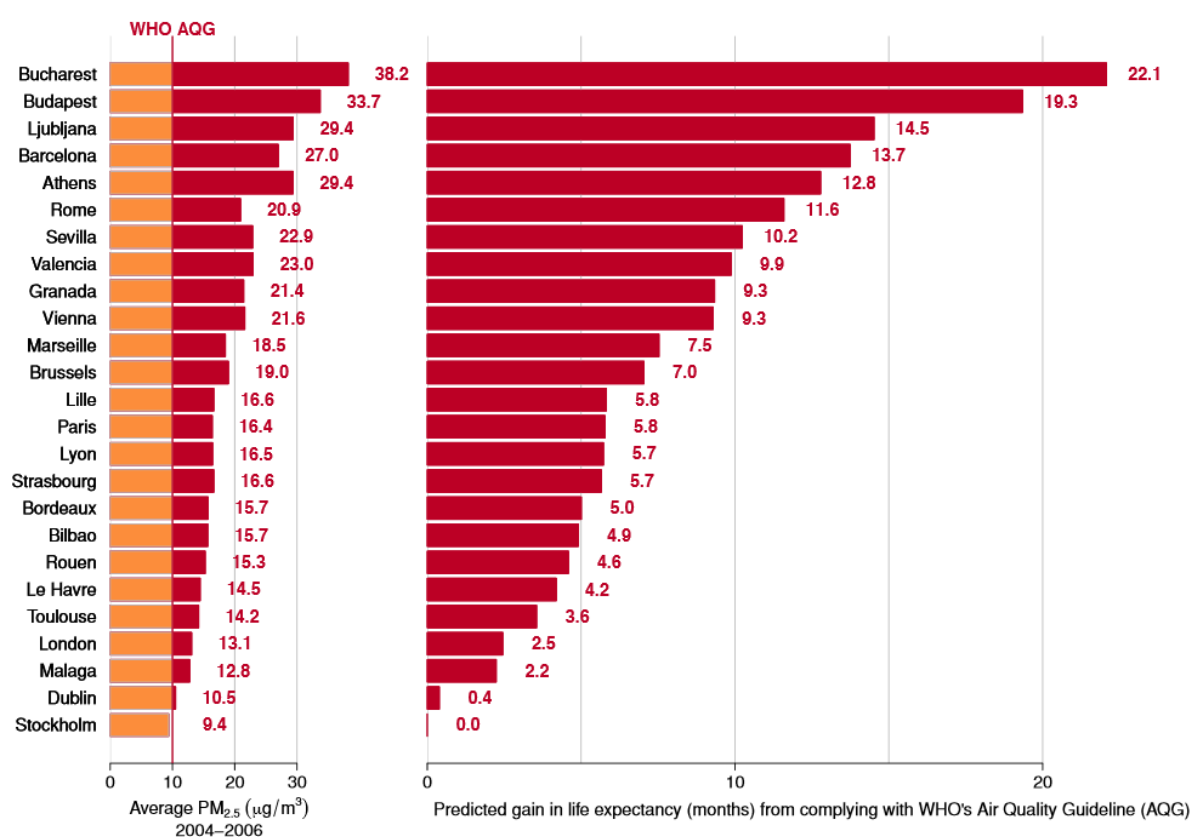


Figure I-4 - A gauche, les concentrations moyennes annuelles de PM_{2.5} de 25 des plus grandes villes d'Europe pour la période de 2004 à 2006. A droite, l'espérance de vie gagnée si le seuil de dangerosité de l'OMS était respecté (Aphekom 2011).

Le paragraphe suivant fait un rapide état des lieux des connaissances sur l'émission et la composition moyenne de l'aérosol atmosphérique en zone continentale, et des questionnements que cela induit. Les déterminants de l'aérosol, ainsi que les méthodes développées pour aborder ces questionnements seront ensuite discutés.

I / 2. Variabilité spatio-temporelle des aérosols atmosphériques

Les aérosols atmosphériques désignent l'ensemble des particules liquides et/ou solides en suspension dans l'atmosphère. On distingue généralement les aérosols primaires, qui sont émis directement dans l'atmosphère, et les aérosols secondaires formés à partir de précurseurs gazeux ou de l'évolution de la matière organique primaire.

Les aérosols primaires peuvent d'être d'origine naturelle ou anthropique. Leur origine naturelle réside principalement dans l'érosion des sols arides conduisant à la remise en suspension dans l'atmosphère de particules désertiques minérales, dans le soulèvement des embruns océaniques (aérosols marins) ou encore dans certains feux de biomasse. Les éruptions volcaniques sont également connues pour entraîner l'injection de grandes quantités de cendres volcaniques dans l'atmosphère, mais ces émissions restent très ponctuelles. La source anthropique primaire de particules est la résultante des combustions incomplètes liées notamment aux trafics routier et aérien, aux rejets industriels ou encore au chauffage domestique. L'aérosol primaire recouvre donc une très grande variabilité de formes et de compositions, puisqu'il inclut des sels marins, des poussières minérales ainsi qu'une composante carbonée significative partagée entre carbone élémentaire et organique. Les précurseurs gazeux à l'origine de la formation d'aérosols secondaires peuvent également être issus de sources biogéniques ou anthropiques. Les nitrates, les sulfates ainsi que l'ammonium résultant respectivement de l'oxydation du dioxyde d'azote (NO_2) et du dioxyde de soufre (SO_2) et de la condensation de l'ammoniac (NH_3) constituent en masse une fraction importante de l'aérosol secondaire. L'aérosol secondaire renferme toutefois une fraction organique significative, particulièrement critique en termes sanitaires et climatiques, qui découle de l'oxydation puis de la condensation d'une multitude de composés organiques volatils émis dans l'atmosphère.

A l'échelle globale les sources biogéniques représentent 95% de la masse particulaire émise. Toutefois, à l'échelle locale ou régionale les émissions anthropiques peuvent jouer un rôle prépondérant. En termes granulométriques, les particules fines (souvent associées à la fraction réglementaire $\text{PM}_{2.5}$) sont essentiellement composées de carbone (élémentaire et organique) et d'espèces inorganiques (nitrates, sulfates, ammonium). En revanche, les poussières minérales, les aérosols marins et dans une moindre mesure l'aérosol organique secondaire se retrouvent plutôt dans la fraction supérieure (PM_{10}).

Parce que la formation et la croissance des particules dans l'atmosphère résultent d'équilibres thermodynamiques multi-composants, associés à des émissions ayant des structures spatio-temporelles extrêmement différentes, et parce que les particules subissent une perte physique fortement dépendant de leur taille et des conditions météorologiques, la maîtrise des concentrations de particules dans l'atmosphère via le contrôle de certaines sources primaires présente de grandes difficultés. En effet, il n'existe pas de relations directement proportionnelles entre les concentrations atmosphériques et les émissions, et les actions menées actuellement ne permettent pas de diminuer notablement les concentrations atmosphériques. En particulier les concentrations atmosphériques les plus problématiques, observées dans les zones urbaines, ne peuvent pas être expliquées en tenant compte uniquement de la contribution des sources locales. L'import (et donc le transport) de la matière particulaire à l'échelle d'un continent doit être considérée comme un élément majeur de

cette problématique. A titre d'illustration, sont présentées en Figure I-5 la contribution relative locale et importée des particules fines et de leurs différentes fractions, en zone urbaine parisienne. Cette discrimination est obtenue à partir de mesures conduites sur un site de « fond urbain » (*ie* à distance de perturbations de très petite échelle) sur une période d'un an, Septembre 2009 à Septembre 2010 (Petetin et al., 2014). Cette étude révèle que plus de 70% des masses de $PM_{2.5}$ sont importées sur Paris, contre moins de 30% qui seraient d'origine locale. De plus si l'on s'attarde sur les constituants majeurs des $PM_{2.5}$ on constate qu'à l'exception du carbone élémentaire (très lié aux combustions locales), la participation des sources extérieures est plus importante que celle des sources locales. Cette étude souligne l'importance du transport longue-distance des particules fines et l'évidence de la nécessité d'une action réglementaire allant au-delà de l'échelle locale, pour une amélioration efficace de la qualité de l'air. Elle soulève indirectement la question de l'évolution physico-chimique des particules durant leur transport (leur vieillissement), qu'il conviendra de bien comprendre afin de pouvoir définir quantitativement et qualitativement la nature des imports continentaux de particules sur une zone urbaine donnée.

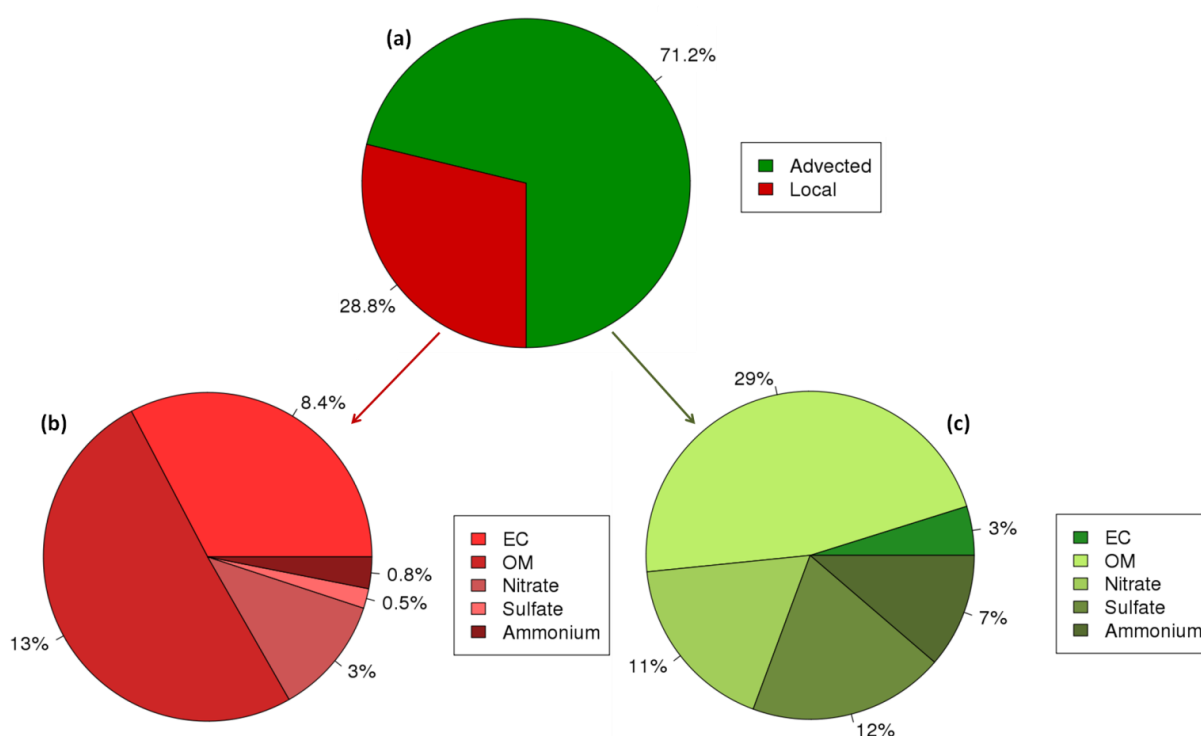


Figure I-5 – (a) Contribution relative locale (en rouge) et importée (en vert) des $PM_{2.5}$ pour un site urbain de fond de Paris. (b) et (c) Contribution relative locale et importée des constituants majeurs des $PM_{2.5}$ (Carbone élémentaire (EC – *Elemental Carbon*), Matière organique (OM – *Organic Matter*), Nitrate, Sulfate et Ammonium). Ces données ont été compilées sur une période d'un an s'étalant de Septembre 2009 à Septembre 2010. Adapté de Petetin et al., (2014).

Les aérosols présentent une importante hétérogénéité spatio-temporelle. Pour illustrer ce point, la Figure I-1 présente la contribution des fractions organiques et inorganiques de l'aérosol submicronique, mesurée dans de nombreuses zones géographiques, tant en milieu urbain que rural. Certaines stations offrent des mesures estivales et hivernales, ce qui permet d'apprécier la variabilité temporelle de leur composition. En ce qui concerne la fraction organique il est important de préciser que toutes les mesures ont été réalisées à l'aide d'un AMS (*Aerosol Mass Spectrometer*) qui, couplées

à des analyses de type PMF (*Positive Matrix Factorization*), permettent de discriminer les fractions organiques de l'aérosol selon le classement suivant :

- pour la fraction primaire : HOA (*Hydrocarbon-like Organic Aerosol*) qui est associé à l'aérosol organique urbain primaire et other-OA qui inclut tout le reste de l'aérosol organique primaire comme par exemple les BBOA (*Biomass Burning Organic Aerosol*)
- pour la fraction secondaire OOA (*Oxygenated Organic Aerosol*). Sur de nombreux sites la fraction OOA peut également être scindée en deux sous-familles en fonction de leur volatilité : les SV-OOA (*Semi-Volatile OOA*) caractéristiques d'aérosols organiques semi-volatils fraîchement formés, et les LV-OOA (*Low-Volatility OOA*) caractéristiques d'aérosols organiques peu volatils et plutôt âgés.

Sur la Figure I-6 l'effet du type de site s'observe par exemple dans la comparaison entre les mesures faites dans la ville de New York et celle obtenues sur le site rural voisin de Pinnacle Park (camemberts en haut à gauche). On observe que la contribution des nitrates (en bleu) à la masse particulaire totale est plus importante sur le site de New York qu'à Pinnacle Park quelle que soit la saison - même si la différence est beaucoup moins marquée en été du fait d'une contribution moyenne très réduite des nitrates en milieu urbain. On observe une variation modérée de la contribution des sulfates (en rouge) à l'aérosol entre l'hiver et l'été à New York, mais cette contribution reste inférieure à celle observée sur le site rural voisin. Pour ce qui est de la fraction organique, on observe également que la contribution des aérosols organiques primaires (HOA) est beaucoup plus importante à New York (et particulièrement en hiver) ce qui s'explique simplement par une plus grande proximité des sources en site urbain. Toujours sur ce site, d'hiver en été, on observe une augmentation de la contribution de la matière organique totale (partie encadrée en vert), due à celle de la fraction secondaire (SV-OOA et LV-OOA) qui est probablement favorisée par un ensoleillement plus important. Parce que les concentrations massiques moyennes en particules sont relativement semblables pour les deux saisons (11.6 et $12.2 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour l'hiver et l'été) chaque variation relative reflète exactement celle de la masse considérée. Toutefois, si l'on mène la même analyse avec le site urbain de Manchester en Angleterre (à droite des camemberts précédents), on observe d'autres formes de disparités saisonnières. En effet, la contribution de la matière organique prédomine cette fois en hiver, du fait de l'augmentation des HOA mais surtout de la présence des « other-OA » dont la contribution en hiver est principalement associé au chauffage domestique (BBOA). De plus, contrairement à ce qui a été observé à New York, les concentrations particulaires massiques en été sont près de trois fois supérieures à celles mesurées en hiver (5.2 contre $14.3 \mu\text{g.m}^{-3}$). Plus généralement, on observe une variabilité significative des partitions et tendances saisonnières de l'aérosol atmosphérique entre Zurich, Tokyo, Manchester et New York.

L'interprétation que l'on peut faire de ces résultats est que le vieillissement atmosphérique des composants, le mélange des contributions locale et transportée et l'impact de la météorologie, façonnent la composition relative et la masse totale de l'aérosol en zone urbaine continentale. On peut également déduire de ces résultats que la fraction organique de l'aérosol recèle une complexité particulière et une variabilité spatio-temporelle importante. Au vu de ces résultats il apparaît enfin que - quels que soit le type de site ou la situation géographique considérés - la matière organique représente un constituant premier des particules fines. A l'instar de cette étude, Kroll and Seinfeld (2008) avancent une fourchette de 20 à 90% de la masse de particules fines pour la fraction

organique. Cet état de fait souligne une fois de plus la nécessité d'acquérir une connaissance approfondie des sources et des processus de formation et d'évolution de l'aérosol organique, afin de comprendre au mieux la manière dont cette matière organique se forme et évolue au sein de l'atmosphère et afin de pouvoir contrôler plus facilement sa concentration atmosphérique.

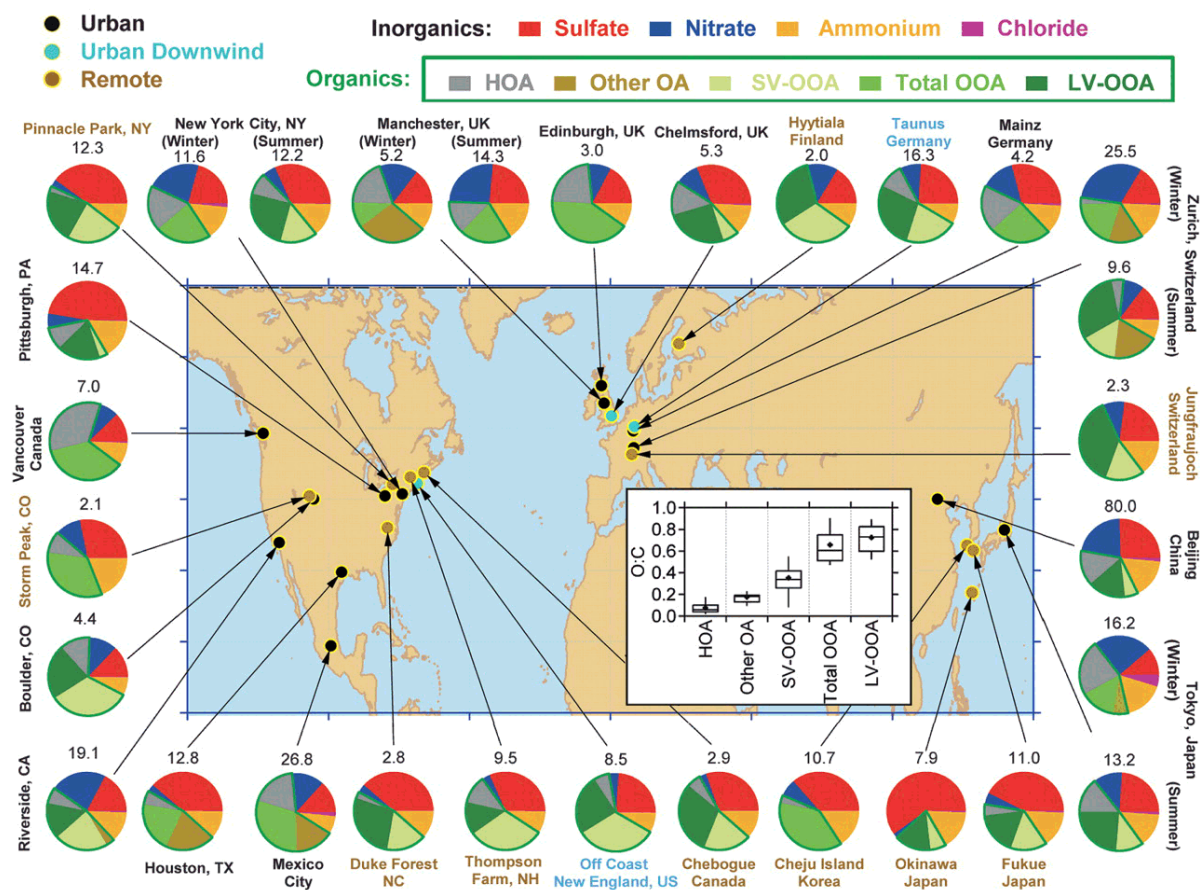


Figure I-6 - Distribution spatiale des particules fines mesurées par AMS (Aerosol Mass Spectrometer). HOA (*Hydrocarbon-like Organic Aerosol*); Other OA représente également des aérosols organiques primaires autres que les HOA incluant notamment les BBOA (*Biomass Burning Organic Aerosol*); OOA (*Oxygenated Organic Aerosol*); SV-OOA (*Semi-Volatile Oxygenated Organic Aerosol*); LV-OOA (*Low-Volatility Oxygenated Organic Aerosol*) Jimenez et al., (2009).

Depuis 15 années, les efforts de recherche (mesures, modélisation des processus) ont permis de décrire avec précision les grands principes de formation et d'évolution des aérosols atmosphériques, mais également de cerner les zones, encore nombreuses, où nos connaissances restent entachées de fortes incertitudes (Hallquist et al., 2009). Afin de soutenir les travaux présentés dans les chapitres suivants, nous présentons ci-dessous les sources et processus physico-chimiques connus pour déterminer les teneurs et le comportement de l'aérosol organique dans l'atmosphère. Nous évoquerons ensuite les principales théories aujourd'hui utilisées pour comprendre, décrire et simuler ce composant multi-sources.

I / 3. Connaissance et représentation de l'aérosol organique

L'aérosol organique peut être à la fois émis directement sous forme particulaire dans l'atmosphère ou issu de l'oxydation progressive de nombreux composés organiques volatils (COV). Il est indispensable de bien dissocier la fraction primaire de la fraction secondaire de l'aérosol organique afin de comprendre leurs origines et leur évolution car leurs concentrations sont régies par différents processus.

I / 3.1. L'aérosol organique primaire

L'émission d'aérosol organique primaire (AOP) d'origine biogénique recouvre principalement la combustion de la biomasse. Celle d'origine anthropique est associée en grande majorité au trafic routier, auquel s'ajoute en hiver le chauffage résidentiel. Jusqu'au milieu des années 2000, les AOP anthropiques ont été considérés comme non-volatils. Mais l'observation en phase gazeuse d'une fraction importante de la masse totale émise a remis en cause notre compréhension des sources de particules (Shrivastava et al., 2006). Les composés gazeux ainsi identifiés sont définis via leur aptitude à condenser/se volatiliser et sont appelés « composés organiques de faible volatilité » (LVOC). Ils font partie de la famille plus large des composés organiques semi-volatils (SVOC pour Semi-Volatile Organic Compounds) et peuvent donc être présents à la fois au sein de la phase gazeuse et au sein de la phase particulaire atmosphériques. Par la suite, les travaux de Robinson et al., (2007) ont confirmé le caractère semi-volatile des composés organiques primaires émis sous forme particulaire, et qui s'exprime par évaporation lors de la dilution dans l'atmosphère des panaches de combustion. Ils ont en outre mis en évidence des quantités de composés organiques volatils émis directement sous forme gazeuse, non prises en compte actuellement par les inventaires d'émissions. L'oxydation de ces composés organiques gazeux de volatilité intermédiaire (IVOC) pouvant les mener à une rapide condensation, il est important à la fois d'inclure les sources d'IVOC et de LVOC dans les inventaires d'émissions afin de représenter au mieux l'émission et la formation des aérosols organiques primaires et secondaires.

I / 3.2. Formation d'un aérosol organique secondaire

Ces considérations nous mènent à nous préoccuper de la formation de l'aérosol organique secondaire. Contrairement à son équivalent primaire, émis directement dans l'atmosphère, l'aérosol organique secondaire (AOS) est formé par la condensation non seulement des IVOC, mais également par celle des SVOC issus de l'oxydation photochimique progressive de COV plus légers. Par ailleurs, l'AOS peut à nouveau être oxydé au sein de la phase condensée. On parle alors de vieillissement chimique de la matière organique particulaire. La Figure I-7 schématise les grands principes conduisant à la formation et au vieillissement de l'AOS. Il est indispensable de bien caractériser chacune de ces étapes clés afin de comprendre les relations entre émissions de carbone et masse de particules.

L'oxydation progressive des COV en monoxyde et dioxyde de carbone entraîne la formation d'une multitude de composés (plus de 10^4 espèces) aboutissant à la formation d'AOS par processus de

conversion gaz/particules (Camredon et al., 2007 ; Goldstein and Galbally, 2007 ; Kroll et al., 2011). A l'échelle globale, les émissions biogéniques de COV représentent 75% des émissions totales de COV. Les sesquiterpènes, les monoterpènes et l'isoprène représentent respectivement 5, 17 et 50% des émissions biogéniques totales (Guenther et al., 2012) tandis que les COV aromatiques (benzène, toluène, triméthylbenzène, autres aromatiques mono ou polysubstitués) et les alcanes lourds constituent les principaux précurseurs d'AOS anthropique.

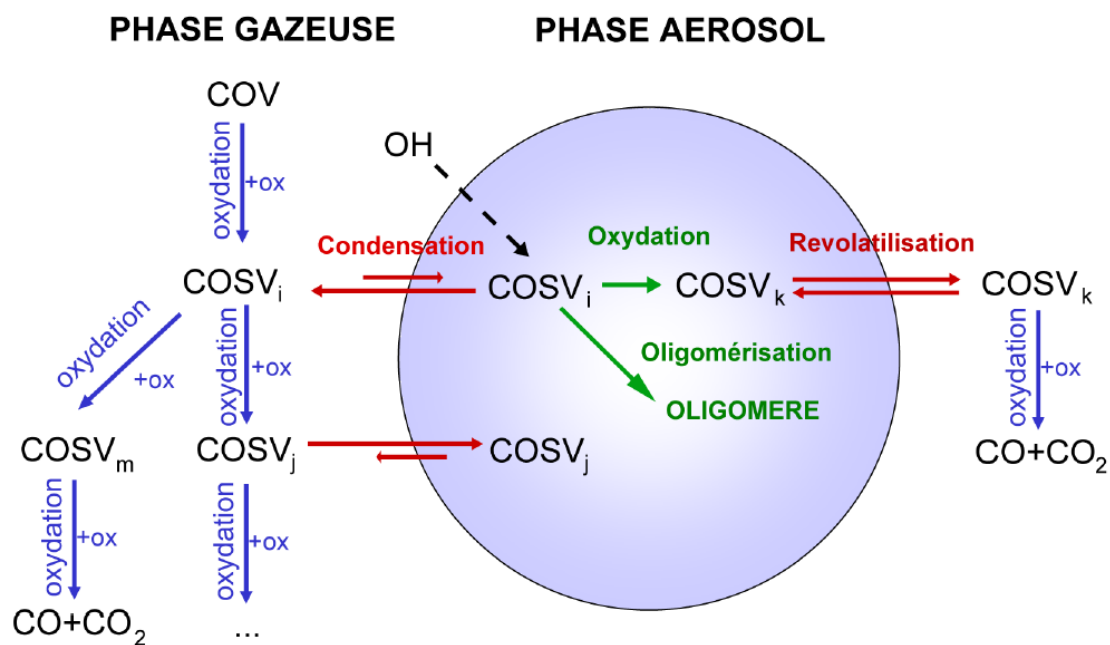


Figure I-7 – Représentation schématique de la formation d'aérosols organiques secondaires à partir de l'oxydation de composés organiques volatils et du vieillissement des AOS. Extrait de la thèse de Richard Valorso (2011).

L'oxydation de ces précurseurs gazeux suit un parcours complexe (schématisé en Figure I-8), lié bien sûr à l'oxydant avec lequel ils réagissent, mais dépendant également des concentrations en oxydes d'azote (NOx) qui pilotent la compétition entre les différentes voies d'évolutions possibles des COV. Deux régimes de NOx sont généralement considérés : les régimes pauvres en NOx ou « bas-NOx » et les régimes riches en NOx ou « fort-NOx ». Selon les COV concernés et le régime de NOx rencontré, les produits d'oxydations présentent alors des structures moléculaires et des propriétés physiques différentes, ce qui induit des rendements en AOS différents.

Les principaux oxydants régissant l'oxydation atmosphérique des COV sont le radical hydroxyle (OH), l'ozone (O₃), le radical nitrates (NO₃) qui devient significatif en période nocturne, et les atomes de chlore (Cl) dans les atmosphères marines. Ils procèdent soit par arrachement d'un atome d'hydrogène soit par addition sur les liaisons de type C=C. Menée en milieu riche en oxygène, cette étape aboutit à la formation d'un radical peroxy (RO₂[•]). En absence de NOx, ce radical RO₂[•] peut réagir avec un radical hydroperoxy (HO₂[•]) pour former un hydroperoxyde (ROOH), ou bien se combiner à un autre radical RO₂[•] pour former un alcool ou un composé carbonylé. Cette dernière voie est toutefois le plus souvent négligeable, HO₂[•] étant généralement majoritaire. En présence de quantités suffisantes de NOx, le radical peroxy peut alors réagir avec NO pour aboutir soit à la formation d'un radical alcoxy (RO[•]) soit à celle d'un nitrates organique (RONO₂). Il peut en outre

réagir avec NO_2 pour former des peroxyxynitrates (ROONO_2). Cette dernière réaction est toutefois minoritaire du fait de l'instabilité thermique assez forte des produits formés. L'évolution des radicaux alcoyles est l'étape clé du processus d'oxydation, car elle détermine la nature et la distribution des produits d'oxydation, et donc l'impact environnemental des COV.

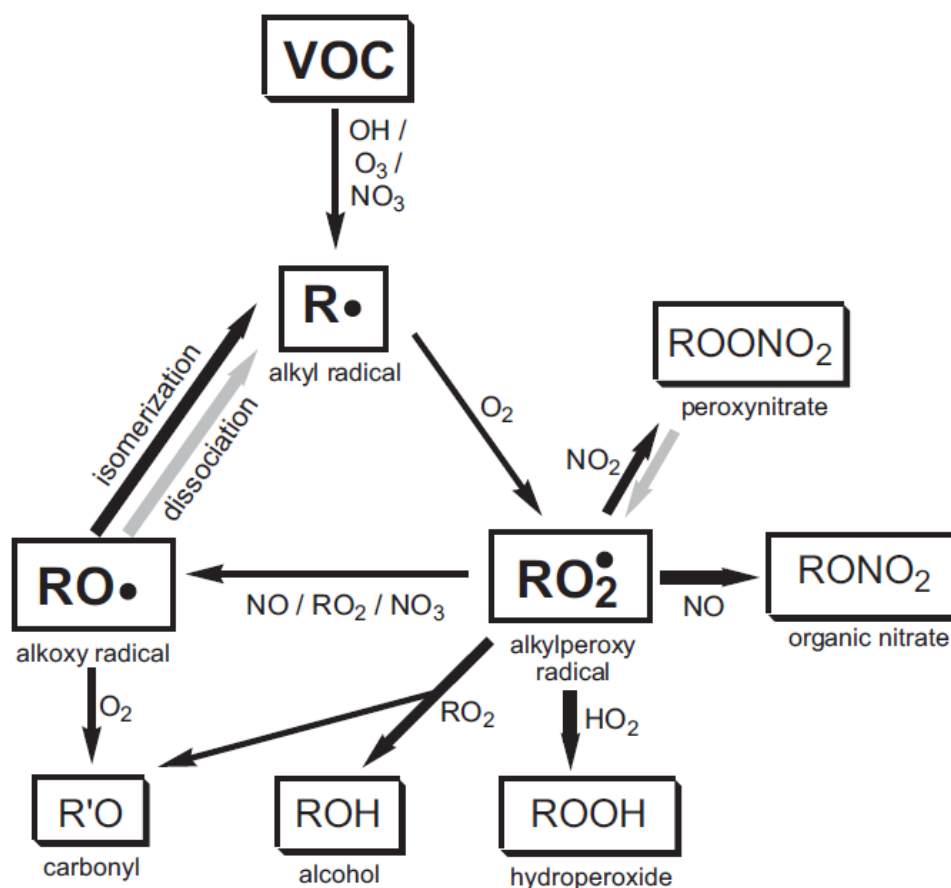


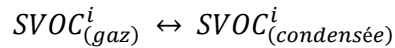
Figure I-8 – Mécanisme simplifié de l'oxydation atmosphérique des COV (Kroll and Seinfeld, 2008).

Lors de cette étape, trois processus d'évolution possibles entrent en compétition : (i) la décomposition unimoléculaire - appelée également fragmentation - conduisant à la formation de plusieurs molécules de plus petites tailles à partir d'un seul composé organique, augmentant ainsi la volatilité des composés, (ii) la réaction avec O_2 aboutissant à la formation de composés carbonylés et (iii) l'isomérisation (par migration d'un atome d'hydrogène) pour les composés comportant au moins 5 atomes de carbone. Les rapports de branchement de ces trois voies réactionnelles dépendent de la structure du radical peroxy (Atkinson and Arey, 2003). Les composés organiques ainsi formés peuvent se partager entre les différentes phases atmosphériques, et ceux présents en phase gazeuse continuent de s'oxyder jusqu'à la formation de CO et de CO_2 . Chacune de ces voies réactionnelles conduit donc à la formation de composés organiques de volatilité différente, induisant un potentiel spécifique de formation d'AOS. Pour quantifier et temporaliser cette formation il faut pouvoir représenter fidèlement à la fois la cinétique de ces différentes voies réactionnelles, mais aussi le résultat de leur compétition dans l'atmosphère. Une telle compétence relève de modèles chimiques détaillés voire explicites, pouvant produire une synthèse du devenir des principaux COV dans l'atmosphère qui soit utilisable dans les études de qualité de l'air.

I / 3.3. Représentation du transfert gaz-particule

a. Le modèle de Pankow

Ce modèle considère la possibilité de partager les espèces semi-volatiles organiques entre les phases gazeuse et condensée, que l'on sait effective à chaque étape d'oxydation des SVOC. Le transfert de phase est conçu comme la résultante de l'absorption des SVOC au sein de la phase condensée, et représenté par un équilibre de phase régi par la loi thermodynamique de Raoult :



$$P_i = \gamma_i x_i P_i^{vap} \quad (I.1)$$

P_i étant la pression partielle (en Atm) du SVOC_i dans la phase gazeuse et γ_i et x_i désignant respectivement sa fraction molaire et son coefficient d'activité dans la phase condensée. La valeur du coefficient d'activité γ_i détermine l'affinité du composé vis-à-vis des autres composés présent dans la même phase. Elle prend toute son importance dans les mélanges d'espèces, probablement non idéaux, où les interactions entre composés ne sont pas toutes semblables et où l'existence d'interactions spécifiques peut altérer la propension de chaque espèce à s'évaporer. Ce coefficient prend une valeur qui est dépendante du mélange considéré à chaque instant.

A partir de la loi de Raoult, Pankow a mis au point un modèle d'absorption permettant de calculer la constante de partage d'un composé organique entre gaz et particules (Pankow, 1994). Pour cela, il définit dans un premier temps la constante de partage ($K_{om,i}$) selon l'équation suivante :

$$K_{om,i} = \frac{C_{p,i}}{C_{g,i} C_{OA}} \quad (I.2)$$

où $K_{om,i}$ s'exprime en $m^3 \cdot \mu g^{-1}$, $C_{g,i}$ et $C_{p,i}$ sont respectivement les concentrations massiques du SVOC_i dans la phase gazeuse et particulaire (en $\mu g \cdot m^{-3}$) et C_{OA} est la concentration massique totale de l'aérosol organique (également exprimée en $\mu g \cdot m^{-3}$). Cette équation souligne le rôle prépondérant de la concentration massique d'aérosols organiques existant dans l'atmosphère pour le partage du SVOC entre les deux phases. Il ressort en effet des expériences de laboratoire que le rendement du SVOC en phase particulaire augmente d'autant plus que le contenu en aérosols organique est important (Odum et al., 1996). En utilisant la loi de Raoult, Il est alors possible de calculer la constante de partage $K_{om,i}$ de la façon suivante :

$$K_{om,i} = \frac{RT}{10^6 \gamma_i P_i^{vap} M_w} \quad (I.3)$$

Dans cette équation, R représente la constante universelle des gaz parfaits ($8.2 \cdot 10^{-5} \text{ atm} \cdot m^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$), T est la température (K) et M_w la masse molaire moyenne de la phase organique. Il en découle que le partage d'un SVOC_i entre les phases gaz et condensée est dictée par sa pression de vapeur saturante, qui est une mesure de la volatilité du composé. Le transfert en phase condensée sera d'autant plus favorable que la pression de vapeur saturante sera faible. Les lois de la thermodynamique prédisent

en outre qu'une diminution de la température doit entraîner une diminution de la pression de vapeur saturante (et inversement). Cette dépendance non linéaire est représentée par la relation de Clausius-Clapeyron :

$$P_{i,T_1}^{vap} = P_{i,T_2}^{vap} \cdot e^{\left[\frac{\Delta H^{vap,i}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]} \quad (1.4)$$

avec $\Delta H^{vap,i}$ l'enthalpie de vaporisation de i et R la constante universelle des gaz parfaits.

Bien que dépendante des conditions environnantes, la pression de vapeur saturante est surtout une propriété intrinsèque du composé considéré. En première approche, la pression de vapeur saturante d'un composé dépend principalement de la longueur de la chaîne carbonée : plus la longueur de chaîne est importante, plus la pression de vapeur saturante diminue, favorisant ainsi la formation d'aérosol. L'ajout de groupements fonctionnels favorise également la formation d'aérosol en réduisant la pression de vapeur saturante. La compréhension du lien entre structure moléculaire et volatilité est donc un élément central de l'approche de Pankow. C'est pourquoi Pankow et Asher (2007) ont développé et mis en œuvre une méthode de contribution de groupe permettant de calculer la variation de pression de vapeur associée à la présence d'éléments fonctionnels ou structuraux à l'intérieur d'une molécule. Les résultats sont reportés à titre d'illustration dans le Tableau I-1, ils sont exprimés sous la forme de facteurs multiplicatifs à appliquer à la P^{vap} d'une molécule lors de l'ajout de groupements fonctionnels ou de l'allongement de sa chaîne carbonée.

Tableau I-1 - Modification de la pression de vapeur d'un composé organique après ajout de groupements fonctionnels basé sur la méthode de contribution de groupe développé par Pankow and Asher 2007. (Adapté de Kroll and Seinfeld 2008). *facteur multiplicatif

Groupement fonctionnel	Structure	Variation de la pression de vapeur (à 298K)*
Cétone	-C(O)-	0.10
Aldéhyde	-C(O)H	0.085
Hydroxyle	-OH	5.7×10^{-3}
Hydropéroxyde	-OOH	2.5×10^{-3}
Nitrate	-ONO ₂	6.8×10^{-3}
Acide carboxylique	-(O)OH	3.1×10^{-4}
Péroxyacide	-C(O)OOH	3.2×10^{-3}
Péroxyacylnitrate	-C(O)OONO ₂	2.7×10^{-3}
Carbone	-CH ₂ -, etc.	0.35

Cette étude révèle dans un premier temps que l'ajout d'un groupement oxygéné altère beaucoup plus fortement la volatilité d'une espèce que l'augmentation de la longueur de sa chaîne par ajout d'un carbone. Elle souligne également indirectement l'importance des voies réactionnelles empruntées - et donc l'influence du régime de NO_x considéré - puisque le coefficient correctif varie sur un ordre de grandeur selon la nature du groupement fonctionnel à considérer. Ainsi, certains groupements fonctionnels comme les hydroxyles ou encore les acides carboxyliques peuvent abaisser de plus de deux ordres de grandeur les pressions de vapeur saturante tandis que l'effet des fonctions cétones et aldéhydes sur la volatilité des COV est plus modéré.

b. Sensibilité du partage aux paramètres déterminants

Comme nous venons de le voir la formation d'AOS est essentiellement déterminée par la pression de vapeur saturante et par la concentration massique en aérosol organique (C_{OA}). Dans la littérature, il est d'usage de référencer les espèces et familles non pas selon leur pression de vapeur saturante mais selon leur concentration saturante C_i^* ($\mu\text{g.m}^{-3}$) qui s'exprime de la manière suivante :

$$C_i^* = \frac{1}{K_{om,i}} = \frac{10^6 \gamma_i P_i^{vap} M_w}{RT} \quad (I.5)$$

Dans la littérature, il existe de nombreuses sources de confusion du fait de l'absence de nomenclature unifiée. En effet, les IVOC et les LVOC sont souvent associés à une sous-famille des SVOC tandis que d'autres les considèrent comme des familles à part entière. C'est pourquoi, Murphy et al., (2014) ont élaboré une nomenclature pour les aérosols organiques atmosphériques permettant de répertorier l'ensemble des espèces selon 5 grandes familles :

Les espèces volatiles – COV – avec $C_i^* \geq 3.2 \times 10^6 \mu\text{g.m}^{-3}$. Ces espèces sont présentes uniquement en phase gazeuse.

Les espèces de volatilité intermédiaire – IVOC – pour lesquelles $3.2 \times 10^2 < C_i^* < 3.2 \times 10^6 \mu\text{g.m}^{-3}$. Elles sont majoritairement présentes en phase gazeuse.

Les espèces semi-volatiles – SVOC – pour lesquelles $3.2 \times 10^{-1} < C_i^* < 3.2 \times 10^2 \mu\text{g.m}^{-3}$. Ces espèces peuvent se retrouver à la fois au sein des phases gazeuse et condensée.

Les espèces de faible volatilité – LVOC – associées à $3.2 \times 10^{-4} < C_i^* < 3.2 \times 10^{-1} \mu\text{g.m}^{-3}$. Elles se retrouvent majoritairement en phase condensée.

Les espèces de très faible volatilité – ELVOC (Extremely LVOC) – qui vérifient $C_i^* \leq 3.2 \times 10^{-4} \mu\text{g.m}^{-3}$. Ces espèces sont présentes uniquement en phase condensée.

Toutefois, considérer uniquement les concentrations saturantes (ou la pression de vapeur saturante) ne suffit pas à contraindre le partage d'un composé organique (cf. équation I.2) puisque, dans les conditions atmosphériques, la C_{OA} influence également la distribution de certains composés organiques entre les deux phases.

Afin d'illustrer l'influence combinée de la C_{OA} et de la pression de vapeur saturante, il est commode d'utiliser le coefficient de partage, ξ^i , qui représente la fraction d'une espèce i en phase condensée (rapport de sa concentration dans la particule et de sa concentration totale dans l'atmosphère) :

$$\xi^i = \frac{C_{p,i}}{C_{p,i} + C_{g,i}} \quad (I.6)$$

et qui peut s'exprimer en fonction de nos deux paramètres déterminants. Ainsi, à l'aide des lois de Raoult et des gaz parfaits, ce coefficient de partage peut s'exprimer selon l'équation suivante :

$$\xi^i = \left(1 + \frac{M_w P_i^{vap} \gamma_i}{C_{OA} RT} \times 10^6 \right)^{-1} = \left(1 + \frac{C_i^*}{C_{OA}} \right)^{-1} \quad (I.7)$$

La dépendance du coefficient de partage ξ^i (exprimé en pourcentage) envers la concentration massique de l'aérosol organique C_{OA} est représentée sur la Figure I-11 pour trois valeurs de C_i^* ($3.2 \times 10^6 - 3.2 \times 10^2 - 3.2 \times 10^{-1} \mu\text{g.m}^{-3}$), afin de caractériser les comportements aux limites des classes de composés décrites précédemment. Il est important de noter que la gamme de concentrations atmosphériques réalistes pour l'AOS se situe dans la fourchette allant de 0.1 à quelques dizaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$, et que les valeurs au-delà n'ont pas d'intérêt pour nos études.

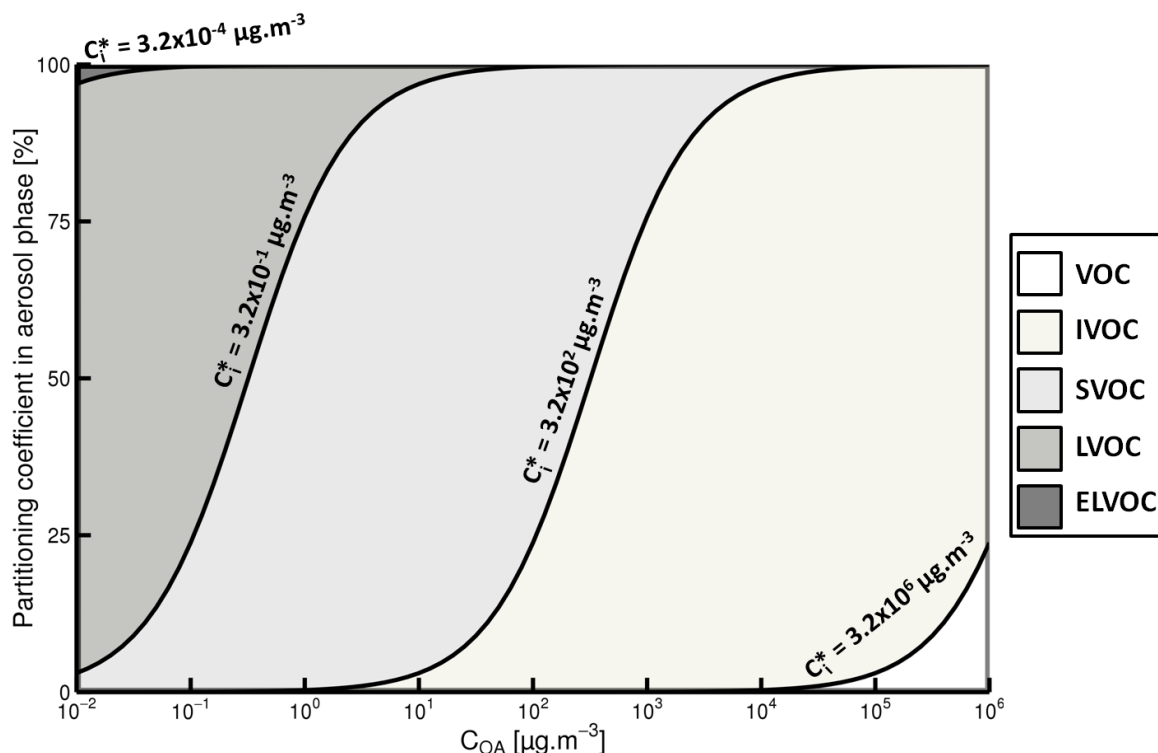


Figure I-9 – Evolution du coefficient de partage au sein de la phase condensée ξ^i (%) en fonction de la C_{OA} pour trois C_i^* différentes caractérisant les bornes des différentes classes de volatilité présentées ici.

Si l'on s'intéresse dans un premier temps aux composés les plus volatils, les COV, on observe que quelle que soit la valeur de C_{OA} , les composés resteront à plus de 99% présents en phase gazeuse (excepté pour des C_{OA} supérieurs à $1000 \mu\text{g.m}^{-3}$ ce qui n'est pas pertinent pour les situations atmosphériques). Les IVOC quant à eux ne contribuent que très peu directement à la formation de quantités importantes de matière organique condensée, sauf dans des cas de pollution extrême. En effet, en considérant une concentration de fond en aérosol très élevée ($100 \mu\text{g.m}^{-3}$) et une C_i^* de $3.2 \times 10^2 \mu\text{g.m}^{-3}$, une fraction significative (24%) de la masse totale d'IVOC est présente en phase condensée tandis qu'on obtient seulement 3% pour une concentration de fond modérée ($10 \mu\text{g.m}^{-3}$). A l'inverse de toutes les autres classes, la partition des SVOC en phase particulaire apparaît fortement dépendante des concentrations atmosphériques d'AOS et, selon l'état de l'atmosphère et la nature du composé concerné, le coefficient de partage peut balayer la totalité de la gamme des valeurs possibles. Enfin, les LVOC sont majoritairement présents en phase condensée du fait de leur faible concentration saturante, et ce quelle que soit la concentration totale de l'aérosol organique. Ainsi, le coefficient ξ atteint des valeurs de 76% et 97% pour des C_{OA} de 1 et $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ respectivement, en considérant une C_i^* égale à $3.2 \times 10^{-1} \mu\text{g.m}^{-3}$. Si l'on considère maintenant les

ELVOC, on observe que pour une C_{OA} de $0.1 \mu\text{g.m}^{-3}$ et en considérant une C_i^* de $3.2 \times 10^{-4} \mu\text{g.m}^{-3}$, près de 99% du composé sera présent en phase particulaire.

I / 3.4. Vieillessement de l'aérosol organique

Les propriétés chimiques et physiques des aérosols organiques peuvent évoluer au cours de leur transport au sein de l'atmosphère. En effet, les composés organiques présents dans la phase condensée de l'aérosol ne sont pas inertes chimiquement et peuvent subir différentes transformations. S'ils ne se revolatilisent pas (par les mêmes mécanismes que ceux ayant permis leur condensation), ils peuvent en effet être oxydés dans la phase condensée ou permettre la formation de composés plus lourds. On parle alors de vieillissement chimique (ou « *aging* ») de l'aérosol organique (cf. Figure I-10).

L'oxydation hétérogène des aérosols organiques par les radicaux atmosphériques suit les mêmes processus que ceux mentionnés pour la phase gazeuse (fragmentation et fonctionnalisation) et peut impacter la distribution des composés entre les phases condensée et gazeuse. Un exemple de réaction hétérogène est présenté en Figure I-10 (Kroll et al., 2009). Sur ce schéma, la formation de composés issus du mécanisme de fragmentation peut entraîner une revolatilisation partielle ou totale des composés impliqués. Cependant, même si l'oxydation en phase gazeuse et particulaire obéit aux mêmes mécanismes, les rapports de branchement peuvent être très différents. Les mécanismes associés sont en outre toujours assez mal connus à l'heure actuelle (Rudich et al., 2007) bien qu'ils impactent fortement la volatilité des composés (Kroll and Seinfeld, 2008).

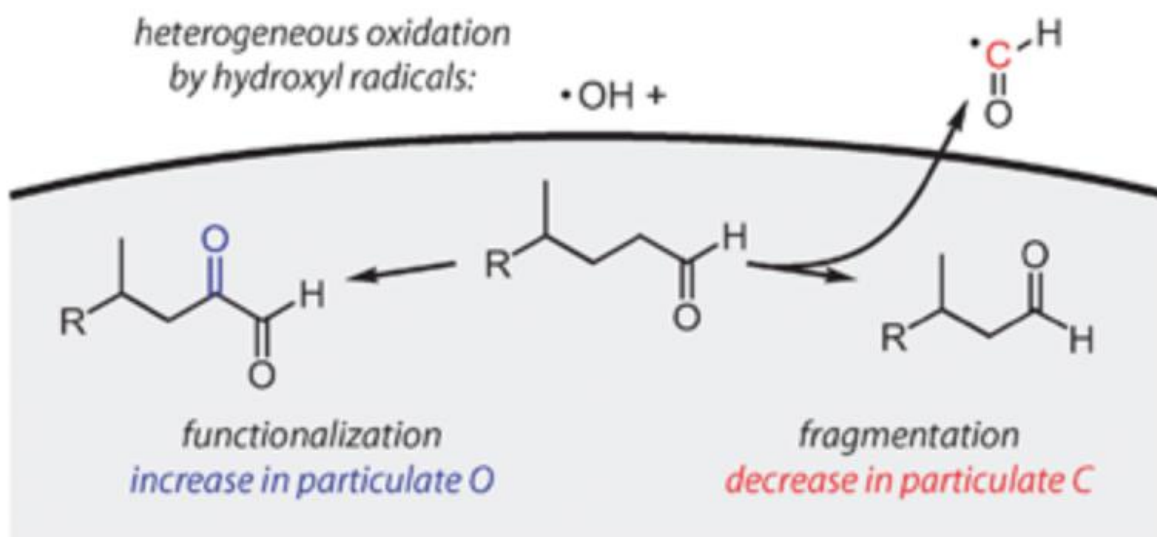


Figure I-10 – Fonctionnalisation et fragmentation d'un composé organique en phase condensée oxydé par le radical OH (Kroll et al., 2009)

Parmi les évolutions possibles en phase condensée se trouve l'oligomérisation, une réaction non-oxydative des espèces biogéniques ou anthropiques qui aboutit à la formation de composés de haut poids moléculaire appelés oligomères. Ces molécules résultent de l'accrétion de deux ou plusieurs

monomères. Comme ce processus augmente la longueur de chaîne ainsi que le nombre de fonctions portées par une même molécule, la pression de vapeur saturante des oligomères est de fait fortement diminuée (voir Tableau I-1), ce qui favorise la persistance des oligomères au sein de la phase particulaire. La détection et l'identification de ces composés résultent d'études conduites par spectrométrie de masse sur des AOS générés en chambre de simulation atmosphérique (Kalberer et al., 2004, 2006 ; Surratt et al., 2006 ; Heaton et al., 2007 ; Iinuma et al., 2007).

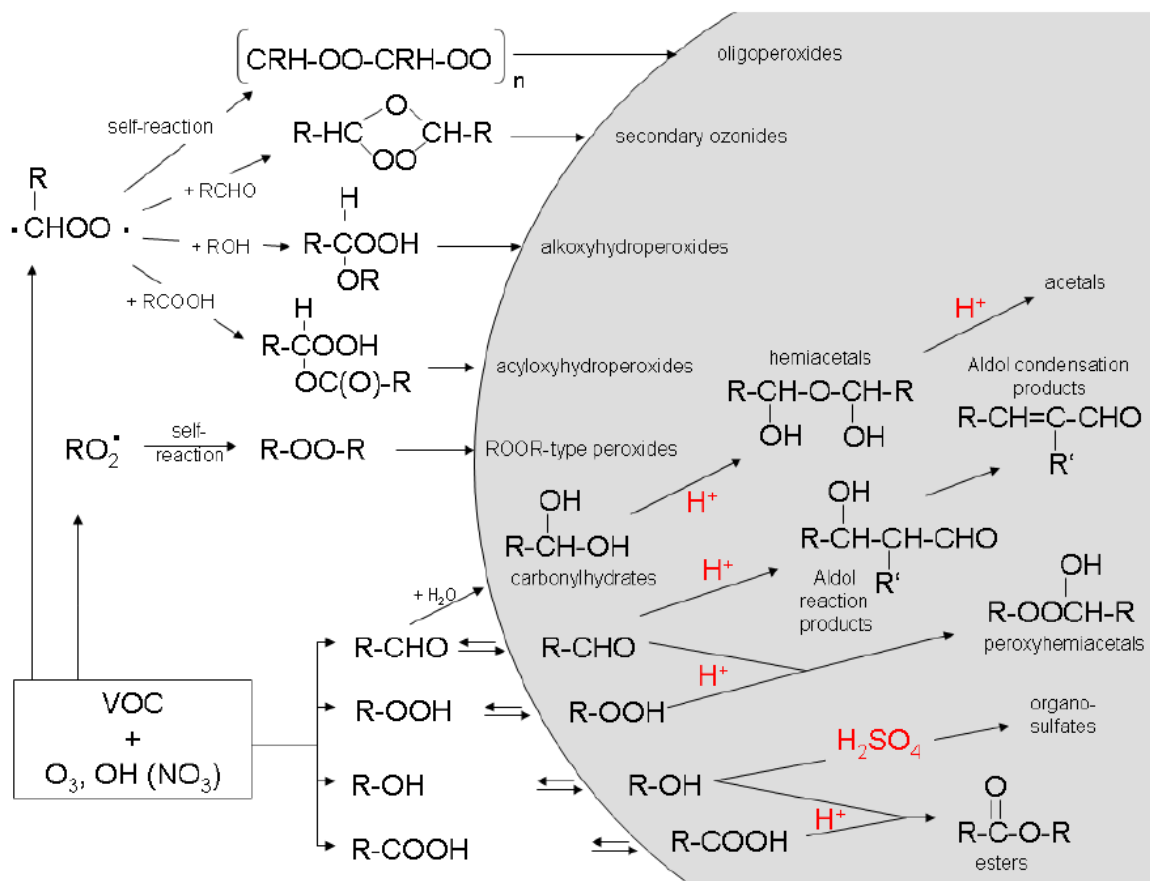


Figure I-11 – Différentes voies réactionnelles identifiées pour la formation d'oligomères. (Hallquist et al., 2009)

Bien que certaines études montrent que l'oligomérisation pourrait contribuer à hauteur de 25-50% à la masse d'AOS dans des systèmes âgés (Kalberer et al., 2004 ; Dommen et al., 2006 ; Denkenberger et al., 2007), il subsiste de grandes incertitudes sur ces chiffres, en raison du nombre important de précurseurs potentiellement impliqués dans la production d'oligomères. La Figure I-11 illustre cette multiplicité des voies réactionnelles possibles. Il ressort néanmoins de ces études que la plupart des réactions d'oligomérisation se déroule préférentiellement en milieu acide (Tolocka et al., 2004, Hallquist et al., 2009). En outre, que ce soit au sein de gouttelettes de nuages ou de l'aérosol humide (ou aérosol déliquescent), la formation d'oligomères peut également résulter de réactions radicalaires en phase aqueuse à partir de différents composés tel que le glyoxal, le méthylglyoxal et l'acide acétique. Leur oxydation par le radical OH en phase aqueuse - principal oxydant des composés organiques dans cette phase (Ervens et al., 2011) - aboutit à la formation de radicaux alkyles qui peuvent ensuite se recombiner entre eux pour former des oligomères.

Actuellement les mesures de terrain conduites à l'aide d'instruments de type AMS (Aerosol Mass Spectrometer) permettent d'analyser la fraction submicronique de l'aérosol, en déterminant notamment le degré d'oxydation de la matière organique (Ng et al., 2010) qui est assimilé à son rapport moyen O/C (Jimenez et al., 2009 ; Donahue et al., 2011). Il permet de ce fait d'apprécier l'amplitude de l'évolution de l'AOS, car le degré d'oxydation évolue lors du vieillissement de la matière organique. La fragmentation, la fonctionnalisation et l'oligomérisation affectent néanmoins différemment le degré d'oxydation. Cet effet est présenté en Figure I-12, qui schématise l'influence des trois processus majeurs de vieillissement photochimique de l'AO sur le rapport O/C et sur la concentration de saturation (C^*). Cette figure est obtenue par simulation numérique, à l'aide de la méthode VBS-2D décrite plus bas (cf. section I-3.5).

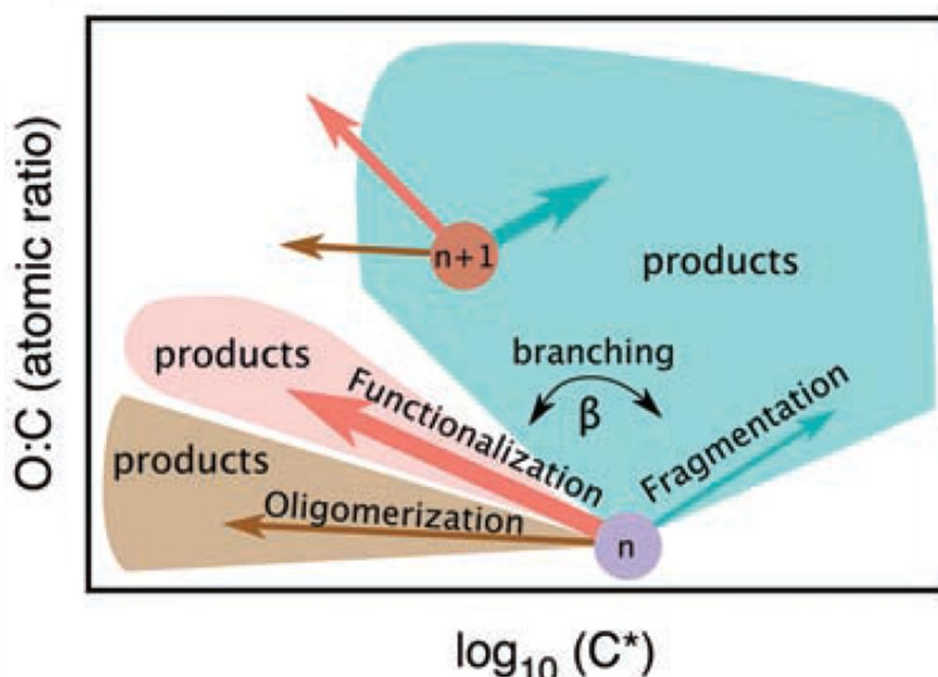


Figure I-12 – Schématisation des principaux processus régissant le vieillissement des aérosols organiques – « n » indique le nombre de générations (Jimenez et al., 2009).

La concentration de saturation peut être reliée au coefficient de partage de la manière suivante :

$$\xi^i = \left(1 + \frac{C^*}{C_{OA}}\right)^{-1} \quad (I.8)$$

Par conséquent la concentration de saturation a exactement la même incidence que la pression de vapeur saturante sur l'état de la matière, à savoir qu'une augmentation de C^* conduit à une augmentation de la volatilité du composé et inversement. Comme le montre la Figure I-12, la fonctionnalisation des composants de l'aérosol organique engendre une augmentation du rapport O/C et une diminution de C^* . L'impact d'une fragmentation est plus complexe puisque selon l'emplacement de la rupture de la liaison C-C cela peut conduire soit à une augmentation soit à une diminution du rapport O/C des composés organiques. Elle peut par conséquent induire une augmentation ou une diminution de leur volatilité. En revanche, la formation d'oligomères impacte

très peu le degré d'oxydation de la matière organique mais entraîne une forte diminution de la volatilité.

Les campagnes de terrains utilisant l'AMS permettent une résolution temporelle très fine de la composition chimique de l'aérosol submicronique (en moyenne une mesure toutes les cinq minutes). Toutefois du fait de contraintes financières, et des moyens humains que cela nécessiterait, ces mesures ne peuvent être conduites sur des périodes annuelles et sont généralement confinées à des zones géographiques spécifiques. Dans une problématique de qualité de l'air, Il est donc indispensable de faire appel à la modélisation numérique afin d'évaluer l'émission, le transport et le devenir de l'aérosol organique sur l'ensemble d'un territoire. Bien évidemment, du fait de la complexité que l'on vient d'évoquer, les mesures par AMS restent indispensables pour évaluer et faire évoluer les modèles de Chimie-Transport.

I / 3.5. Représentation de l'aérosol organique secondaire

Cette section présente une liste non exhaustive des différentes approches et paramétrisations développées pour représenter la formation des aérosols organiques secondaires dans les modèles numériques. On peut tout d'abord citer le développement de schémas chimiques organiques détaillés tel que le MCM (mcm.leeds.ac.uk/MCM) qui contient dans sa version la plus récente (v3.3) plus de 17 000 réactions concernant 6 700 espèces primaires, secondaires et radicalaires. Un générateur de schémas chimiques explicites (GECKO-A: Generator for Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere) a également été élaboré par Aumont et al., (2005) et permet de traiter l'oxydation de n'importe quel COV (nombres de carbones ≤ 30) depuis la phase gazeuse jusqu'à son transfert définitif vers la phase particulaire, via un mécanisme d'absorption suivant la loi de Raoult (Camredon et al., 2007). Toutefois aujourd'hui, du fait de la dimension des schémas, il est inenvisageable d'implémenter tel quel ce type de schémas dans les modèles de qualité de l'air. C'est pourquoi différentes paramétrisations, basées sur des expériences conduites en chambre de simulation (CSA), ont été développées afin d'offrir une représentation simplifiée de la formation d'AOS à partir de ses principaux précurseurs. Ces approches et paramétrisations sont décrites ci-dessous.

a. Le modèle à deux produits

Cette paramétrisation empirique a été conçue et développée par Odum et al. (1996) pour représenter la formation d'aérosol organique secondaire de manière simplifiée dans les modèles de Chimie-Transport (CTM), à partir d'expériences en chambre de simulation atmosphérique. Elle repose sur l'analyse d'une trentaine d'expériences qui a permis de mettre en évidence une forte dépendance du rendement (Y) de l'AOS vis-à-vis de la masse d'aérosol organique (appelé ici M_o), comme illustré sur la Figure I-13 représentant l'oxydation de l' α -pinène par le radical OH.

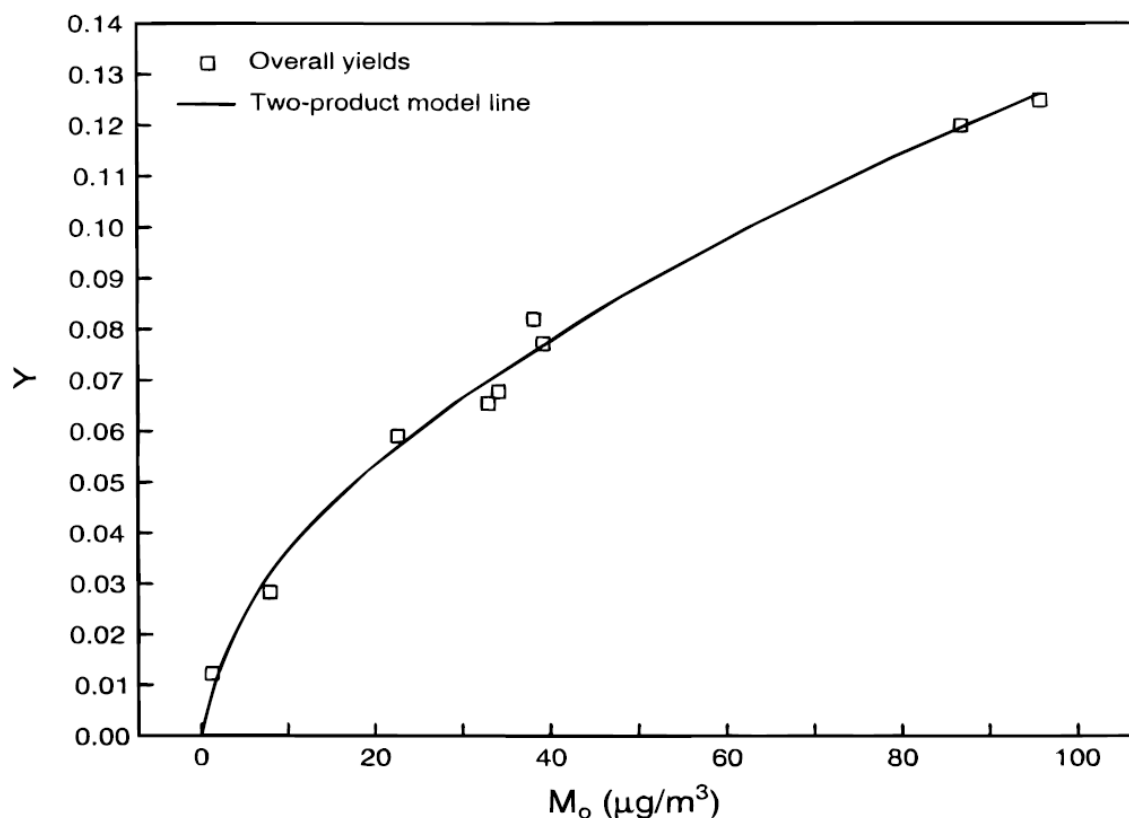
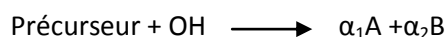


Figure I-13 – Evolution du rendement en AOS en fonction de la masse d’aérosol organique. Les expériences de CSA sont représentées par les carrés blancs et le modèle à deux produits par le trait plein.

A partir de ces résultats, Odum et al. ont montré qu’il était possible de décrire la formation d’AOS, en fonction de la masse d’aérosol organique et à partir de l’oxydation d’un précurseur donné, en ajustant uniquement deux paramètres pour chaque produit d’oxydation : le coefficient stœchiométrique et la constante de partage gaz-particule :



Sur la figure Figure I-13, le modèle d’ODUM a été mis en œuvre avec deux produits d’oxydation, ce qui demande l’ajustement de 4 paramètres (α_1 , α_2 , $K_{om,1}$ et $K_{om,2}$) pour calculer le rendement Y en AOS via l’équation (I.8).

$$Y = M_o \left[\frac{\alpha_1 K_{om,1}}{1 + K_{om,1} M_o} + \frac{\alpha_2 K_{om,2}}{1 + K_{om,2} M_o} \right] \quad (\text{I.9})$$

Le plus souvent en effet, l’allure de la courbe expérimentale ne peut être reproduite en une étape unique d’oxydation du précurseur associée à un seul produit de réaction et il est apparu nécessaire d’utiliser à minima 2 produits de réaction. Au-delà de ce nombre toutefois, le gain en précision apparaît négligeable. Une fois les caractéristiques des deux produits déterminées, et la réaction intégrée au schéma gazeux, le partage entre les phases gazeuses et particulaires est calculé par l’équation suivante :

$$K_{om,i} = \frac{C_p}{C_g C_{OA}} \quad (I.10)$$

b. Le modèle moléculaire

L'approche moléculaire développée par Pun et al. (2002, 2006) repose sur la formation d'espèces dites « modèles ou « familles ». Elle est actuellement utilisée dans le modèle CHIMERE. Dans cette approche, un composé « parent » est une espèce modèle qui regroupe un ensemble de composés chimiques de nature similaire (de par leur structure ou leurs propriétés physico-chimiques - masse molaire, pression de vapeur saturante, réactivité). Ceci permet notamment de distinguer dans les schémas chimiques dédiés à la formation des AOS, les espèces sujettes à la condensation au sein de la phase aqueuse de l'aérosol (composés hydrophiles) de celles sujettes à la condensation au sein de la phase organique de l'aérosol (composés hydrophobes). Elle offre ainsi la possibilité de représenter des processus spécifiques de formation d'AOS. Les rendements de réactions des différents produits (espèces modèles) sont ajustés afin d'obtenir la même masse d'AOS que celle mesurée lors d'expériences conduites en chambre de simulations atmosphériques. Enfin les équilibres thermodynamiques entre les phases gazeuse et particulaire sont calculés via les lois de Raoult et de Henry pour les espèces hydrophobes et hydrophiles, respectivement. Récemment, le modèle H²O (Hydrophilic/Hydrophobic Organic) reposant sur l'approche moléculaire a été développé pour les CTM. Il inclut également la distinction des régimes de réactivité bas et fort NO_x pour l'oxydation des composés organiques tel que l'isoprène (Couvidat et al., 2011, 2013).

c. Le modèle « Volatility Basis Set » (VBS)

L'approche VBS introduite par Donahue et al. (2006) propose un nouveau formalisme pour représenter le vieillissement photochimique des espèces organiques secondaires. Ici, il est proposé de classer toutes les espèces réelles non pas au sein d'espèces modèles mais de les distribuer en fonction de leur volatilité. Neuf classes (ou bins) forment la distribution en volatilité, chacune recouvrant un ordre de grandeur entier de concentration saturante C_i^* dans la gamme allant de 10^{-2} à $10^6 \mu\text{g.m}^{-3}$. Les composés organiques y sont classés en 4 catégories : (i) les composés de faible volatilité, les LVOC (Low Volatility Organic Compounds - $C_i^* < 10^{-1} \mu\text{g.m}^{-3}$), (ii) les composés semi-volatils, SVOC ($10^{-1} < C_i^* < 10^3 \mu\text{g.m}^{-3}$), (iii) les composés de volatilité intermédiaire, les IVOC (Intermediate Volatility Organic Compounds - $10^3 < C_i^* < 10^6 \mu\text{g.m}^{-3}$) et (iv) les composés volatils, VOC ($C_i^* > 10^6 \mu\text{g.m}^{-3}$). Cette nouvelle approche, principalement utilisée pour rendre compte du caractère semi-volatil de l'AOP, propose d'en redistribuer les émissions sur les classes de volatilité, suivant des facteurs d'émissions normalisés et estimés (Robinson et al., 2007). Les facteurs d'émissions ainsi que les enthalpies de vaporisation associés à chaque classe (Donahue et al., 2006) sont présentés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 – Tableau des caractéristiques physiques associées aux 9 classes de volatilité de l'AOP.

C^* (298K) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	10^{-2}	10^{-1}	10^0	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6
$\Delta H_v(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	112	106	100	94	88	82	76	70	64
Facteur d'émission**	0.03	0.06	0.09	0.14	0.18	0.3	0.4	0.5	0.8

** normalisés par les émissions totales d'AOP (somme égale à 2.5).

Cette redistribution des émissions sur les différentes classes de volatilité résulte de mesures à l'échappement de véhicules diesel. La sensibilité de cette distribution à la source étudiée a été menée par Grieshop et al. (2009), qui ont utilisé la distribution de Robinson pour la confronter à d'autres jeux de données de laboratoire issus d'un moteur diesel et de combustion de bois. Cette comparaison montre une faible divergence des résultats induite par une volatilité légèrement moindre des émissions issues de la combustion de bois. Elle accorde une grande robustesse à la distribution des émissions d'AOP dans l'approche VBS.

Une fois les émissions distribuées selon les différentes classes de volatilité, l'approche VBS permet de restituer le vieillissement photochimique de l'aérosol organique primaire et secondaire à travers une approche cinétique permettant le transfert des composés d'une classe de volatilité vers la suivante. La fraction particulaire d'une espèce i dans une classe est déterminée d'après l'équation (I.7). La Figure I-14 résume les principes d'émission et de simulation de l'oxydation de toutes les classes de volatilité (Shrivastava et al., 2008).

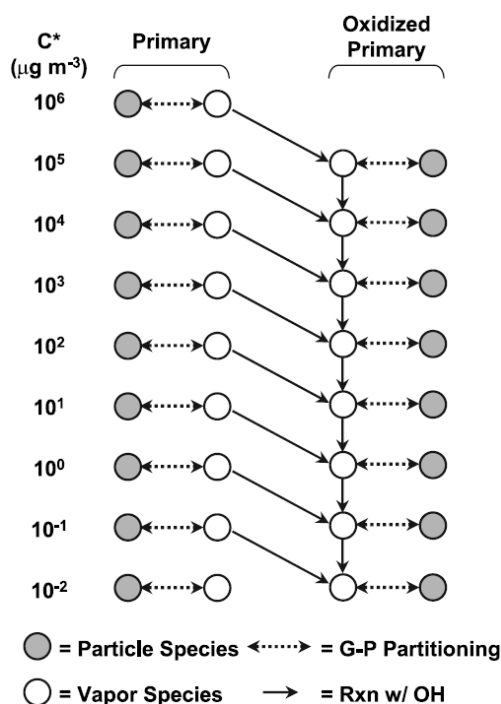


Figure I-14 – Représentation du vieillissement photochimique associé au formalisme VBS. Shrivastava et al., 2008

Comme on le voit sur cette figure, dès l'émission, Les composés appartenant à chaque classe sont en parallèle oxydables par le radical OH et, suite à cette oxydation, vont subir un transfert de masse depuis leur classe vers la classe suivante, de volatilité moindre. Ceci se traduit dans le schéma par la formation d'un nouveau composé (*Oxidized Primary*) de volatilité plus faible que son précurseur. Ce

composé semi-volatil va à son tour se partager entre les phases gazeuse et condensée et pouvoir être oxydé. Ici, toutefois, le vieillissement chimique de l'aérosol n'est basé sur aucune étude de chambre de simulation atmosphérique. Ceci est principalement dû à la perte par dépôt des aérosols aux parois, qui limite à quelques heures les expériences conduites en CSA alors que - comme le montre la Figure I-15 - le vieillissement de la matière organique selon l'approche VBS est progressif et s'étend sur plusieurs jours. Il ne peut donc pas être restitué dans sa globalité dans les CSA.

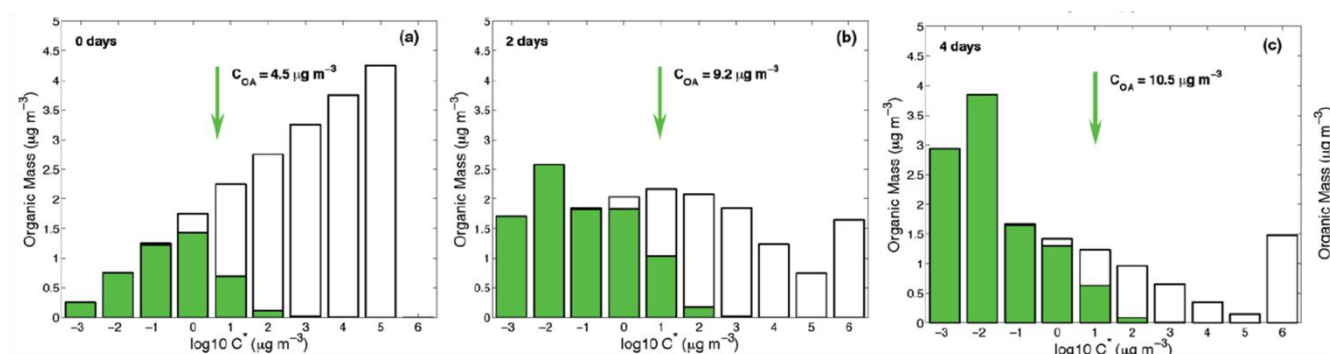


Figure I-15 – Vieillissement progressif de la matière organique et distribution des composés organiques semi-volatils sur les différentes classes de volatilité à travers des simulations conduites avec la VBS pour 0 (a), 2 (b) et 4 jours (c) (Donahue et al., 2009).

A l'inverse de l'approche moléculaire, la VBS ne tient toutefois pas compte de la structure et de la nature des composés organiques formés, la volatilité des composés étant la seule propriété retenue. C'est une limitation importante de l'approche. Hodzic et al. ont évalué cette approche en confrontant le module d'AOS de référence du modèle CHIMERE (approche moléculaire) à une approche VBS utilisant les préconisations de Robinson pour la distribution des émissions d'AOP. Les concentrations totales moyennes d'aérosols organiques simulées par CHIMERE sont présentées sur la Figure I-16 pour la simulation de référence (à droite) et pour celle utilisant l'approche VBS (à gauche).

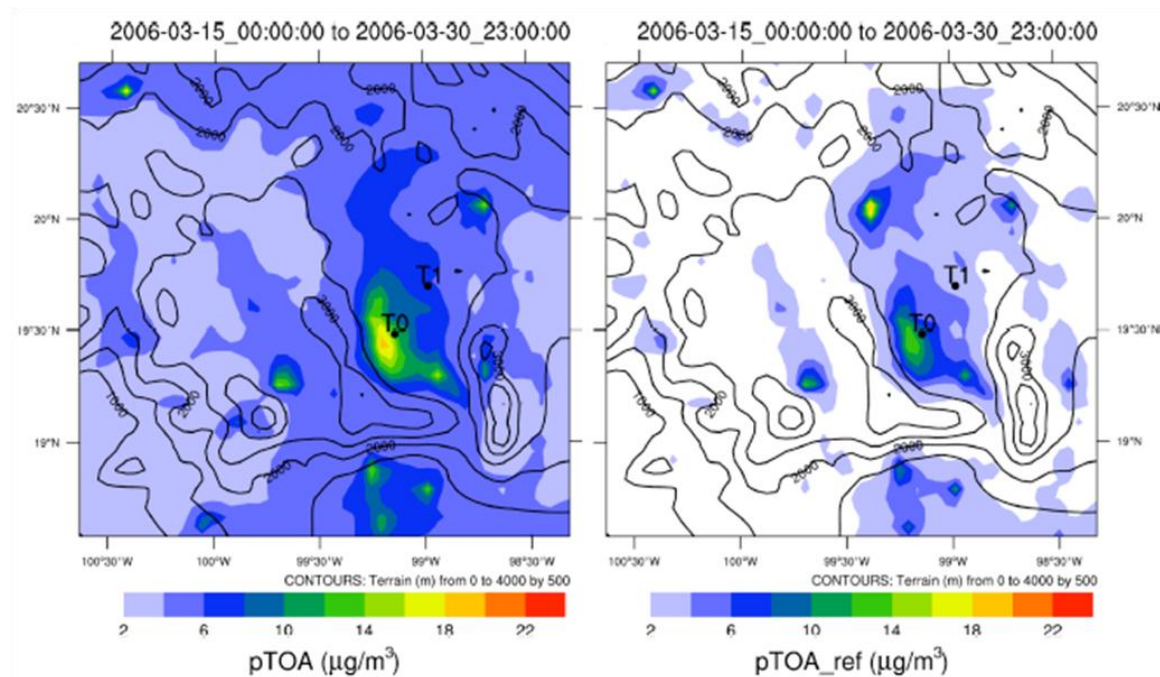


Figure I-16 – Concentrations moyennes de l'aérosol organique total durant la campagne MILAGRO simulées avec le modèle CHIMERE dans sa configuration de référence (droite) et avec une approche VBS (gauche) (Hodzic et al., 2010).

Cette comparaison, réalisée sur le bassin de Mexico, révèle une nette augmentation des concentrations d'aérosols organiques (près d'un facteur 4) dans la nouvelle configuration, aussi bien à proximité des sources que dans des zones plus éloignées des émissions. Cette augmentation est liée à une formation accrue de composés organiques secondaires, et à une diminution de la fraction organique primaire, dans l'approche VBS. La confrontation aux données de terrain a validé la pertinence de cette tendance, en montrant un meilleur accord de la nouvelle configuration avec les observations (Hodzic et al., 2010), notamment par diminution du biais. Enfin, en termes de temporalité, l'approche VBS permet également une légère amélioration des résultats du modèle pour l'AOS, à travers l'augmentation du coefficient de corrélation : 0.28 contre 0.24 pour la simulation de référence.

d. Le modèle VBS-2D

Suite à cette première expérience, une version étendue de la VBS a été développée afin d'améliorer l'approche initiale et de classer les espèces non pas uniquement en fonction de leur volatilité, mais également en tenant compte de leur degré d'oxydation, comme représenté sur la Figure I-17 (Donahue et al., 2011,2012).

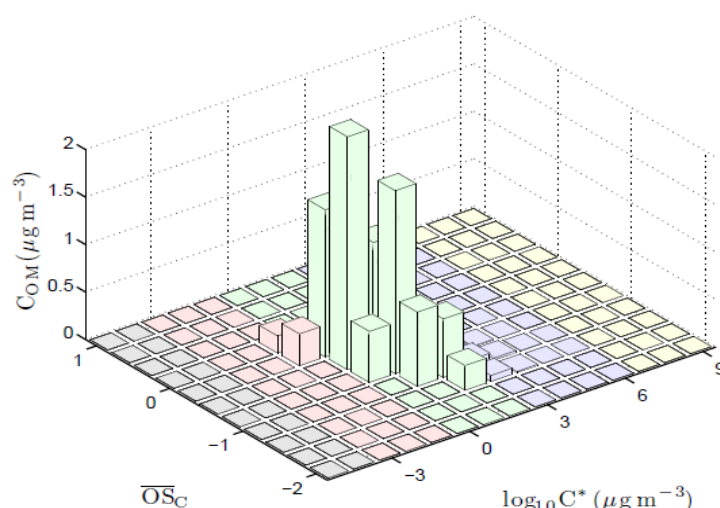


Figure I-17 – Histogramme de l'approche VBS-2D illustrant les volatilités et les degrés d'oxydation des produits issus de l'ozonolyse de l'α-pinène

Cette nouvelle version a pour but de maintenir une information structurale dans le modèle, en vue de comparaisons avec des données issues de campagnes de terrains, ou d'expériences réalisées en CSA. En effet, les composés organiques atmosphériques étant majoritairement composé de carbone, d'oxydation et d'hydrogène, le degré d'oxydation moyen peut être approximé simplement de la manière suivante (Kroll et al., 2011):

$$\overline{OS}_c = 2 \frac{O}{C} - \frac{H}{C} \quad (I.11)$$

Ces deux rapports (O/C et H/C) sont généralement mesurés par les instruments actuellement utilisés dans la métrologie de l'aérosol, et notamment par l'AMS. Cet ajout à l'approche VBS permet donc de

garder une partie de l'information sous la forme d'une structure moyenne (même degré d'oxydation) au sein d'une classe de volatilité et de mieux contraindre les paramétrisations implémentées dans les CTM.

I / 3.6. Les limitations de ces modèles

Chacune des paramétrisations présentées dans la section précédente (modèle à deux produits, modèle moléculaire et formalisme VBS) présente d'importantes limitations dans la modélisation de l'aérosol organique secondaire.

- La première, qui est sans doute la plus importante et qui est commune à tous les modèles, concerne l'impossibilité de s'appuyer sur des conditions expérimentales pleinement réalistes dans les CSA. Ces expériences sont en effet la plupart du temps insuffisamment représentatives des conditions atmosphériques moyennes, en raison (i) de la nécessité d'utiliser des concentrations élevées en précurseur, allant des échelles supérieures au ppb et parfois jusqu'au ppm contre quelques ppb ou ppt seulement dans l'atmosphère et (ii) de l'impossibilité technique de maintenir l'expérience au-delà d'échelles de temps courtes (quelques heures à la journée en général), ce qui rend difficile l'extrapolation des résultats sur plusieurs journées. De plus, lors d'expériences en CSA, il y a inévitablement des phénomènes d'absorption des composés organiques sur les parois des chambres, comme le rappellent Matsunaga et Ziemann (2010) lors d'analyses d'une chambre en téflon. Cette perte peut résulter de deux mécanismes différents : soit le dépôt direct de l'aérosol sur les parois, soit l'absorption du précurseur gazeux, mis en évidence par Matsunaga et Ziemann (2010). Ce phénomène peut mener à des rendements plus faibles que ceux que l'on pourrait observer dans l'atmosphère et ainsi conduire à une sous-estimation de la masse d'AOS formée (Kroll et al., 2007).
- Une autre limitation concerne les paramétrisations basées sur le modèle à deux produits. Elle repose sur le fait que les rendements sont calculés en fin d'expérience sans tenir compte de l'évolution temporelle de la masse d'AOS, et ne représentent pas le vieillissement photochimique de l'aérosol organique puisqu'une seule étape d'oxydation est considérée.
- A l'inverse, pour ce qui concerne l'approche moléculaire, l'estimation des pressions de vapeur saturante et des constantes de Henry est entachée de fortes incertitudes. Ceci est lié au fait que les constantes des composés d'intérêt atmosphériques sont très peu renseignées dans la littérature et découlent principalement de relations de structure-activité. Cette limitation impacte uniquement l'approche moléculaire car, contrairement au modèle à deux produits, les pressions de vapeur saturantes ne dépendent pas de la structure de l'espèce modèle mais sont directement optimisées sur les rendements en AOS, soulignant ainsi l'importance du choix de la structure de l'espèce modèle retenue.

Comme nous l'avons vu avec l'étude conduite par Hodzic et al., (2010) l'approche VBS semble être l'approche la plus pertinente pour représenter la formation et le vieillissement de la matière organique, même si la restitution quantitative et temporelle des concentrations d'AOS est encore loin d'être satisfaisante.

II - Modéliser la pollution atmosphérique particulaire : concepts, atouts et limitations

Fortement développée depuis les années 1980, la modélisation de la pollution atmosphérique offre une vision complémentaire de celle apportée par la mesure et l'expérimentation, et les bénéfices sont mutuels.

La ponctualité des mesures est la principale limitation de cette approche. En effet, bien que les réseaux de mesures permettent un suivi quotidien des principaux polluants atmosphériques réglementés (O_3 , NO_x , $PM_{2.5}$, PM_{10} , CO , SO_2 ...), ils sont le plus souvent confinés à des zones géographiques de forte densité d'habitation, localisés au niveau du sol et renseignent encore peu la spéciation chimique de l'aérosol. Récemment, les campagnes de terrains adossées à des programmes scientifiques ont pris en charge la description de la composition de l'aérosol, associant mesures en réseau, plateformes mobiles et observations aéroportées. Mais de par leur coût important, ces campagnes sont parfois conduites sur des périodes assez courtes ou sur un nombre limité de points de mesure, même si de plus en plus de projets proposent la mise en place d'un suivi des polluants sur le long terme afin d'apprécier les caractéristiques principales de la pollution sur un site donné. En parallèle, les expériences en laboratoire permettent d'isoler des processus ou d'étudier le comportement d'un polluant donné, mais dans des gammes de situations encore peu représentatives de la variété des conditions atmosphériques existantes, et sur de courtes durées. Dans tous les cas, ces mesures permettent de mieux comprendre le fonctionnement des espèces dans l'atmosphère, mais aussi d'évaluer et de faire progresser les modèles. Les processus physiques ou chimiques mis en évidence ou affinés lors d'expériences de terrain ou en laboratoire sont en effet intégrés par la suite aux modèles de chimie puis de Chimie-Transport (CTM), afin de leur donner plus de pertinence. L'exploitation combinée des mesures de terrain et des modèles permet de comprendre les problématiques de manière plus large, via l'extension spatiale et temporelle des processus étudiés et la simulation d'un grand nombre de composés. Lorsqu'elle a pu démontrer sa compréhension de la réalité du terrain, la modélisation permet alors de couvrir de façon continue une diversité de sites qui n'est pas forcément accessible dans une campagne unique, se révélant un outil indispensable pour évaluer l'impact du transport des polluants depuis les milieux urbains jusqu'aux milieux ruraux et éloignés. Enfin, la représentation numérique des processus dans les modèles permet de quantifier tout un ensemble de phénomènes associés à la formation et à l'évolution des épisodes de pollution atmosphérique.

L'application première des CTM est la prévision opérationnelle de la qualité de l'air (à quelques jours) par les agences en charge de sa surveillance. Mais les CTM permettent également d'analyser des situations passées, et d'étudier l'impact d'un contrôle des émissions au travers de scénarios fictifs ou prospectifs dont l'échéance peut se situer plusieurs décennies au-delà du temps présent. Ils sont de ce fait un outil indispensable aux décideurs, lorsqu'il faut s'engager sur des politiques de réglementation des émissions de polluants visant à limiter l'impact de la pollution sur la santé publique.

II / 1. Structure des modèles de Chimie-Transport

Afin de déterminer numériquement les concentrations des différentes espèces simulées par les modèles, on utilise l'équation de conservation de la masse pour tout composé i subissant les processus listés ci-dessous, et que l'on exprime de la manière suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{chimie} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{advection} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{diffusion} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{émissions} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{dépôt} \quad (II.1)$$

Cette équation, sauf dans des cas très simples et par conséquent non représentatifs aux échelles régionales ou globales, ne possède pas de solution analytique. C'est pourquoi il est nécessaire de la discrétiser dans le temps et l'espace. En pratique, cela revient à découper spatialement un domaine aussi bien sur la verticale que sur l'horizontale, en une multitude de boîtes ou mailles (Figure II-1) à l'intérieur desquelles les processus gouvernant la formation et l'évolution des composés ainsi que les interactions avec les mailles environnantes sont considérés. Il est important de préciser qu'à l'intérieur d'une maille les concentrations sont par hypothèse homogènes. L'équation de conservation de la masse est alors résolue maille par maille, via un solveur numérique d'équations différentielles. Cette configuration numérique explique pourquoi – au-delà du raffinement de la description des mailles elles-mêmes – la résolution horizontale des domaines a une influence sur le résultat des calculs du modèle. Les résolutions généralement utilisées dans la modélisation tridimensionnelle sont de l'ordre de 1 à 10 kilomètres pour l'échelle urbaine-régionale et de une à quelques dizaines de kilomètres pour l'échelle continentale.

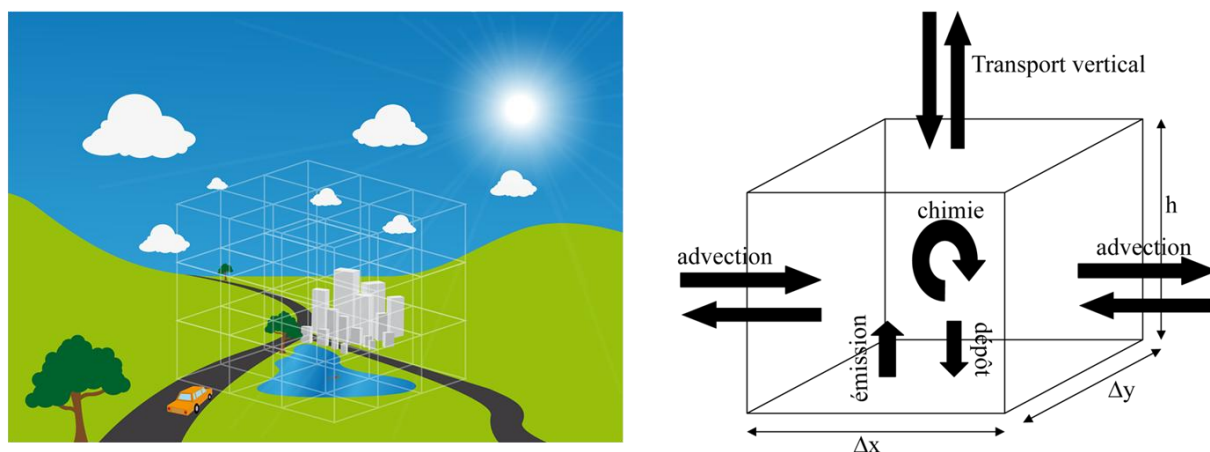


Figure II-1 – Représentation schématique du fonctionnement d'un modèle eulérien de Chimie-Transport : à gauche vue tridimensionnelle d'un maillage type et, à droite, processus considérés dans chacune des boîtes.

Pour renseigner les différents termes de l'équation de conservation de la masse, les CTM ont besoin d'un ensemble de données descriptives des domaines étudiés (nature des sols, inventaires d'émissions biogéniques et anthropiques) et des conditions dynamiques et chimiques qui prévalent durant la période simulée (paramètres météorologiques, composition de l'atmosphère aux limites du domaine et au temps t_0 de la simulation). Les données météorologiques permettent de renseigner des paramètres déterminants dans la formation et l'évolution des polluants (vitesse de vent,

température, pression, hauteur de la couche limite...). Elles sont presque exclusivement issues de calculs de modèles météorologiques, que ces modèles fonctionnent en amont ou qu'ils soient couplés au CTM. Pour les modèles ne couvrant pas l'intégralité du globe, des conditions aux limites permettent de représenter l'apport de masses d'air depuis l'extérieur du domaine. Ceci est particulièrement important pour des espèces à longue durée de vie comme c'est le cas pour l'ozone ou les particules qui peuvent être transportées d'une région, d'un pays ou d'un continent à l'autre. Ces conditions aux limites sont généralement calculées à partir de modèles mis en œuvre à plus grande échelle. Cela peut se faire grâce à un modèle global qui fournira des espèces à longue durée de vie, ou bien grâce au même modèle, mis en œuvre dans une configuration similaire mais sur un domaine plus grand (contenant le domaine d'étude) et avec une résolution généralement plus grossière que celle du domaine d'étude. Cette dernière méthode appelée « nesting » est indispensable pour servir de forçage à des simulations finement résolues (quelques kilomètres). Dans ce dernier cas toutes les espèces chimiques simulées sont considérées, et pas uniquement celles présentant un temps de vie important.

Les modèles nécessitent également des tables de paramètres décrivant les particularités physico-chimiques des espèces nécessaires pour calculer leur dépôt ou leur réactivité. En particulier, les modèles s'appuient sur un ensemble d'équations chimiques (le schéma chimique, composé d'un bilan et d'une cinétique réactionnels) et de paramètres thermodynamiques (équilibre des espèces entre différentes phases ou formes chimiques). Ces données sont le plus souvent propres à un modèle. Pour ce qui concerne les schémas chimiques, on peut noter que, à l'intérieur d'une maille, le solveur numérique peut résoudre des schémas très détaillés voire explicites. Mais la lourdeur de ces schémas, en termes de nombre d'espèces et de réactions, rend l'opération irréalisable sur des maillages de grande taille. C'est pourquoi les schémas chimiques sont généralement simplifiés dans les CTM. Des études poussées menées dans des modèles considérant une boîte unique (OD) sont alors nécessaires pour préparer les schémas réduits et apporter une expertise sur les bilans chimiques d'oxydation atmosphérique de différentes espèces. Durant nos travaux, nous avons travaillé en collaboration avec des chercheurs du LISA sur l'exploitation de schémas chimiques explicites dédiés à la production d'aérosol organique, et issus de l'outil GECKO-A. Ce volet est décrit dans le chapitre IV.

II / 2. Le modèle CHIMERE

Mes travaux de thèse ont été conduits avec le modèle de chimie-transport CHIMERE.

Le modèle CHIMERE a été développé à l'Institut Pierre Simon Laplace (IPSL) et à l'Institut National de l'Environnement Industriel et des RISques (INERIS). Il est aujourd'hui utilisé pour la prévision réglementaire quotidienne de la qualité de l'air en France (échelle nationale - www.prevoir.org - et échelles régionales), et l'analyse ponctuelle d'épisodes de pollution. Dans ce cadre, il est régulièrement évalué par confrontation aux données d'observations issues des réseaux régionaux de mesure des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (Honoré et al., 2008). En recherche, de nombreux instituts européens (INERIS, LISA, LMD, LSCE, CIEMAT Madrid, JRC, RMIB, USMBA...) l'utilisent pour des projets internationaux d'analyse des processus physico-chimiques atmosphériques ou d'aide à la décision environnementale. Lors de ces projets, les sorties de modèles

sont régulièrement confrontées aux mesures de terrains ou à des ensembles de sorties de CTM (ESQUIF, CAFE, CITY-DELTA, ESCOMPTE, GEMS, MACC, CityZen, MEGAPOLI...). A l'origine dédié à l'étude de la chimie de l'ozone (Vautard et al, 2001), CHIMERE intègre depuis 2004 un module d'aérosols (Bessagnet et al., 2004) sur lequel j'ai basé l'essentiel de mon travail de développement et d'évaluation de processus. Pour mes simulations, j'ai mis en œuvre le modèle dans la configuration de base décrite ci-dessous. Les développements que j'ai réalisés sont décrits dans les chapitres suivants.

II / 2.1. Forçages du modèle

Le modèle CHIMERE permet l'utilisation de données météorologiques issues de différents modèles: ECMWF (www.ecmwf.int), MM5 (<http://www.mmm.ucar.edu/mm5>, Dudhia 1993) ou encore WRF (<http://www.wrf-model.org>, Skamarock et Klemp 2008). Lors de mes travaux de thèse j'ai utilisé à la fois des données de sortie existantes du modèle MM5 (chapitre III) et mis en œuvre le modèle WRF afin de générer des données météorologiques adaptées à la résolution numérique de mes domaines de simulation les plus fins (chapitre V).

L'initialisation des concentrations ainsi que le forçage aux limites, pour les domaines couvrant l'Europe, s'appuient sur des valeurs climatologiques de concentration d'espèces chimiques issues de simulations décennales du modèle global LMDZ (<http://lmdz.lmd.jussieu.fr/>). Sa résolution spatiale est de l'ordre du degré. Cette approche s'accompagne clairement de fortes incertitudes, du fait du caractère moyen et peu résolu des champs de concentrations utilisés. Afin de limiter au maximum l'influence des conditions initiales sur la suite de la simulation, les simulations numériques menées à cette échelle démarrent quelques jours avant la période d'intérêt (durée modulable selon la taille du domaine). Ceci nous permet de forcer la période d'intérêt par des émissions de résolution adaptée et de la démarrer avec des polluants distribués de manière réaliste sur le domaine. Pour les simulations sur des domaines plus petits, ce sont des sorties de CHIMERE à l'échelle européenne qui ont été utilisées comme nesting.

Les émissions anthropiques fournies par défaut dans CHIMERE sont issues des inventaires d'émissions de la base de données EMEP. Ils renseignent les émissions annuelles des principaux polluants gazeux (le monoxyde de carbone (CO), l'ammoniac (NH₃), les composés organiques volatils autres que le méthane (COVNM), les oxydes d'azote (NO_x) et les oxydes de soufre (SO_x)), des particules fines et grossières (PM_{2.5} et PM_{coarse} = PM₁₀ – PM_{2.5}) et enfin des métaux lourds (cadmium (Cd), plomb (Pb), mercure (Hg)). Ils distinguent 10 classes de sources correspondant au niveau 1 de la nomenclature SNAP (Selected Nomenclature for Air Pollution). Le Tableau II-1 rappelle la nature de ces différents secteurs d'activité. Ces inventaires sont généralement distribués par année et par pays, à une résolution de 0.5 x 0.5°. La résolution horizontale du domaine d'étude étant généralement plus raffinée, une redistribution spatiale de ces émissions est réalisée préalablement à la simulation, en s'appuyant sur le rapport entre zones urbanisées, rurales et maritimes dans la maille du domaine, par rapport à celui de la maille EMEP. Par ailleurs, les émissions étant des totaux annuels, d'autres prétraitements sont nécessaires afin de restituer l'évolution spatio-temporelle des différents polluants émis. Des profils mensuels, hebdomadaires et quotidiens ainsi que des coefficients de répartition selon l'altitude, fournis par l'IER (Institute for Energy Economics and Rational Use of

Energy - <http://www2.ier.uni-stuttgart.de>) pour chaque classe SNAP, sont utilisés pour répartir les émissions temporellement et sur chacune des mailles verticales de CHIMERE.

Tableau II-1 – Distribution verticale des émissions anthropiques selon les secteurs d'activités. Toutes les valeurs sont exprimées en pourcentage. Extrait de <http://www.emep.int>.

Numéro du secteur (SNAP)	Sources	Height of Emission Layer (m)					
		0-92	92-184	184-324	324-522	522-781	781-1106
1	Combustion in energy and transformation industries	0	0	8	46	29	17
2	Non-industrial combustion plants	50	50	0	0	0	0
3	Combustion in manufacturing industry	0	4	19	41	30	6
4	Production processes	90	10	0	0	0	0
5	Extraction and distribution of fossil fuels and geothermal energy	90	10	0	0	0	0
6	Solvents and other product use	100	0	0	0	0	0
7	Road transport	100	0	0	0	0	0
8	Other mobile sources and machinery	100	0	0	0	0	0
9	Waste treatment and disposal	10	15	40	35	0	0
10	Agriculture	100	0	0	0	0	0

La dernière étape consiste à adapter ces émissions au schéma chimique utilisé dans CHIMERE. Les émissions de NO_x sont distribuées à 90% en NO, 9.2% en NO₂ et 0.8% en HONO. De la même manière les émissions de SO_x se partagent à 99% en SO₂ et 1% en H₂SO₄. Le traitement complet des COVNM étant impossible dans CHIMERE du fait du trop grand nombre d'espèces existant, le total est d'abord redistribué en 221 espèces réelles (Passant, 2002) selon un profil qui dépend du secteur d'activité. La procédure de Middleton et al., (1990) est ensuite appliquée afin de réagréger ces espèces au sein « d'espèces modèles » présentes dans le schéma chimique de CHIMERE. Ceci se fait en fonction de leur réactivité et/ou de leur structure. Cette méthode considère qu'un COV émis peut être représenté par une espèce modèle ayant un bilan d'oxydation similaire. Afin de rendre compte du rapport entre la masse de carbone et la réactivité des espèces réelles et modèles, un facteur correctif α_i est appliqué aux émissions des espèces réelles. Pour finir, la spéciation chimique des aérosols est également représentée au sein des émissions de particules fines et grossières (PM_{2.5} et PM_{coarse}), qui sont distribuées en carbone organique (OC), carbone élémentaire (EC) et particules primaires non carbonées (PPM), toujours en maintenant la distinction entre les secteurs d'activités présentés précédemment.

CHIMERE considère enfin les émissions de plusieurs composés biogéniques organiques : isoprène, α -pinène, β -pinène, limonène et ocimène. Certains de ces composés sont en réalité des espèces modèles, les émissions de sabinène, de δ^3 -carène et de myrcène étant respectivement incluses dans

l'α-pinène, le β-pinène et l'ocimène. Les flux d'émissions de ces six espèces modèles sont générés dans des conditions standard par le modèle MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature) développé par Guenther et al., (2006). Les émissions biogéniques représentatives de la période et du lieu simulés sont ensuite dérivées de ces flux au sein de CHIMERE grâce aux valeurs locales de température, de flux actinique et d'indice de surface foliaire.

II / 2.2. Paramétrisations physiques

Dans CHIMERE, le transport horizontal est représenté par le schéma de Van Leer du second ordre (Van Leer, 1979). A noter que la diffusion horizontale étant négligeable, elle n'est ici pas prise en compte. Le transport vertical est quand à lui représenté via le schéma « upwind » du premier ordre (Prather, 1986), tandis que la diffusion verticale représentant le mélange turbulent au sein de la couche limite est calculée à partir des données météorologiques suivant la paramétrisation de Troen et Mahrt (1986).

Le dépôt sec des espèces gazeuses et particulaires est représenté selon la méthode de résistances décrite par Wesely (1989). La vitesse de dépôt de chaque composé i gazeux (v_d^i) y est déterminée par l'équation suivante :

$$v_d^i = \frac{1}{R_a + R_b^i + R_c} \quad (\text{II.2})$$

Dans cette équation la résistance au transfert vertical est représenté par R_a , résistance aérodynamique dans la couche de surface et R_b^i , qui caractérise le transfert à travers la couche quasi-laminaire au contact de la surface et dépend à la fois de la turbulence atmosphérique et de la diffusion moléculaire du gaz i . La résistance de surface R_c est quand à elle dépendante du type de sol et de la saison et inclut tous les paramètres associés à la plante (résistance stomatale, cuticulaire, de canopée...). Pour les aérosols la vitesse de dépôt s'exprime de la même manière, à l'exception de la résistance de surface qui est remplacée par une résistance de sédimentation.

Le dépôt humide des espèces gazeuses au sein du modèle CHIMERE obéit à deux processus. Le premier résulte de la dissolution des composés gazeux au sein de nuages non précipitants. Par conséquent, l'évaporation de ce dernier peut entraîner la revolatilisation des composés. La captation de ces composés par les gouttelettes de pluies constitue le second processus d'élimination, qui entraîne le dépôt au sol. De ce fait, et à l'inverse du premier, ce processus est associé à une perte irréversible pour l'atmosphère des composés dissouts. Les aérosols peuvent également être éliminés de l'atmosphère par lessivage sous les nuages via la captation des gouttelettes de pluies. Enfin, au sein du nuage, les aérosols peuvent coaguler avec les gouttelettes d'eau ou jouer le rôle de noyaux de condensation nuageuse pour la formation de nouvelles gouttelettes (Guelle et al., 1988 ; Tsyro, 2002).

II / 2.3. Chimie des gaz

Le schéma chimique gazeux proposé par défaut dans CHIMERE est le schéma MELCHIOR (Lattuati, 1997). Il existe depuis 2014 la possibilité d'utiliser dans CHIMERE le code chimique SAPRC-07 (Carter 2010), mais cette implémentation est postérieure à nos travaux, c'est pourquoi nous avons uniquement utilisé MELCHIOR, qui existe en deux versions :

- Une version dite complète (MELCHIOR1) qui regroupe environ 300 réactions et 80 espèces et dont l'objectif principal est l'étude de la formation de l'ozone et de ses précurseurs dans la troposphère continentale.
- Une version réduite (MELCHIOR2), développée afin de réduire significativement le temps de calcul et dédiée à l'étude des masses d'air dans la couche limite régionale à continentale. MELCHIOR2 comporte environ 120 réactions et 40 espèces (Derognat et al., 2003). Cette réduction a été permise par l'utilisation d'opérateurs chimiques dont la méthodologie est présentée par Carter (1990) et Aumont et al. (1996). Cette version est celle utilisée et évaluée quotidiennement dans le cadre de la prévision nationale de la qualité de l'air depuis l'échelle régionale jusqu'à l'échelle continentale.

La table renseignant les valeurs des taux de photolyse associés au schéma pour différents angles zénithaux a été obtenue grâce au modèle de transfert radiatif TUV (Madronich et al., 1998).

II / 2.4. Physico-chimie des aérosols

L'essentiel de mes travaux de thèse s'est appuyé sur le schéma d'aérosol organique secondaire (AOS) de CHIMERE. Ils ont consisté à le développer afin de représenter et tester de nouveaux processus de formation et d'évolution de l'aérosol organique, processus utiles pour mieux représenter le devenir des panaches gazeux et particulaires dans l'atmosphère. C'est pourquoi je présente ici en détails les principes de ce schéma, et discuterai par la suite les forces, faiblesses et possibilités d'évolution de la représentation de l'AOS dans de tels schémas.

Dans CHIMERE, la distribution en taille des aérosols se fait sur 8 classes couvrant des diamètres allant de 40 nm à 10 μm (bornes supérieures : 0.040 ; 0.078 ; 0.156 ; 0.312 ; 0.625 ; 1.25 ; 2.5 ; 5 ; 10 μm). Il est à noter que CHIMERE (v2014b) intègre maintenant 10 classes de tailles allant de 40 nm à 40 μm , mais les plus grandes classes (bornes supérieures 20 et 40 μm) sont essentiellement dédiées à l'étude du transport des poussières désertiques.

A partir de cette distribution en taille le modèle intègre les différents processus liés à l'évolution de l'aérosol : la nucléation, la coagulation et l'absorption. Actuellement aucune paramétrisation ne permet d'inclure dans les CTM la nucléation des espèces organiques. Seul le processus de nucléation de l'acide sulfurique est implémenté selon la paramétrisation de Kulmala et al., (1998). Le flux de formation de ces aérosols est orienté vers la plus petite classe de taille de l'aérosol. La coagulation est calculée selon la théorie de Gelbard and Seinfeld (1980). Le transfert d'une classe de taille à une autre est régi par les concentrations respectives dans chacune des deux classes de tailles et par des coefficients de coagulation dépendant de la classe de taille considérée, des caractéristiques des particules ainsi que des paramètres météorologiques (température, turbulence et pression). Comme

la condensation est très majoritairement dominée par l'absorption, le transfert de masse entre les phases gazeuse et particulaire est représenté dans CHIMERE par la théorie du partage de Pankow.

Dans la version standard de CHIMERE, tous les aérosols primaires sont considérés comme inertes chimiquement et non-volatils, ce qui assure leur persistance au sein de la phase condensée. Les équilibres thermodynamiques dictant la formation des aérosols inorganiques secondaires (nitrate, ammonium, sulfate) sont déterminés par le modèle ISORROPIA (Nenes et al., 1998) pour une température et une humidité relative données. Ce modèle considère les espèces suivantes:

- Phase gazeuse: NH_3 , HNO_3 , HCl , H_2O .
- Phase aqueuse: NH_4^+ , Na^+ , H^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , OH^- , H_2O , $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$, $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, $\text{NH}_{3(\text{aq})}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$
- Phase solide: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , NaCl , NaNO_3 , NaHSO_4 , Na_2SO_4 .

Les aérosols inorganiques peuvent constituer un mélange d'espèces aqueuses et solides. La transition entre la phase aqueuse et solide est résolue en calculant l'humidité relative de déliquescence. Une version tabulée présentant les valeurs des constantes de partages pour des températures allant de 260 à 312K, pour des humidités relatives variant de 0.30 à 0.99 et pour des concentrations de 0.01 à 65 $\mu\text{g.m}^{-3}$ a été mise en place afin de réduire le temps de calcul de CHIMERE.

Dans CHIMERE, la formation des aérosols organiques secondaires est régie par un modèle moléculaire (Pun et al., 2006). L'oxydation des COV biogéniques et anthropiques avec OH, O_3 et NO_3 y est représentée par une étape unique d'oxydation, aboutissant à la formation d'espèces modèles partiellement volatils (SVOC). Ces espèces modèles sont regroupées selon leur affinité avec la phase aqueuse (ou organique), la dissociation des acides et leur pression de vapeur saturante. Les SVOC hydrophiles (forte affinité avec l'eau) se dissolvent au sein de la phase aqueuse des aérosols tandis que les SVOC hydrophobes (faible affinité avec l'eau) vont s'absorber au sein de la phase organique. La dissolution des composés hydrophiles est gouvernée par la loi de Henry tandis que l'absorption des composés hydrophobes est régie par la loi de Raoult. Tous les SVOC alors formés sont considérés comme étant inertes chimiquement. Cinq précurseurs gazeux biogéniques (API, BPI, LIM, OCI et ISO) et trois précurseurs anthropiques (TOL, TMB, NC4H10) issus du mécanisme chimique MELCHIOR prennent part à la formation d'AOS dans CHIMERE. La correspondance de ces espèces modèles est donnée dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 - Correspondance entre les espèces modèles précurseurs d'AOS dans CHIMERE et les espèces chimiques réelles.

Espèces modèles	Principaux constituants
NC4H10	Alcanes de 4 à 13 atomes de carbone
TOL	Toluène, Benzène et autres composés aromatiques monosubstitués
TMB	Tri-méthylbenzène et autres composés aromatiques polysubstitués
API	α -pinène, sabinène
BPI	β -pinène, δ^3 -carène
LIM	Limonène
OCI	Ocimène et myrcène
ISO	Isoprène

Le Tableau II-3 présente l'intégralité du schéma chimique pour la formation d'AOS dans la version la plus récente du modèle CHIMERE (v2014b). La nomenclature des SVOC est établie de la manière suivante :

- les préfixes « An » et « Bi » caractérisent respectivement l'origine anthropique et biogénique des composés.
- Les suffixes « A1D » et « A2D » représentent respectivement des composés hydrophiles monoacide et diacide tandis que « A0D » est un composé hydrophile non dissociatif.
- Les suffixes « B1P », « BmP » sont associés aux composés hydrophobes dont le premier définit des espèces de faible volatilité et le second des espèces présentant des volatilités intermédiaires.
- Enfin la formation d'AOS à partir de l'isoprène conduit à la formation de deux SVOC hydrophiles dont les rendements suivent la formulation établie par Kroll et al., (2006) et Zhang et al., (2007).

Cependant, la formation d'AOS à partir de l'isoprène dans CHIMERE peut-être aujourd'hui sujette à discussion. En effet, pendant longtemps l'isoprène a été considéré comme un précurseur ne contribuant pas significativement à la formation d'AOS en raison de la forte volatilité de ses produits d'oxydation de première génération tels que la méthacroléine (MACR) et la méthyle vinyle cétone (MVK). Ainsi la formation des AOS à partir de l'isoprène dans les CTM n'était pas représentée. Toutefois des campagnes de terrain ont mis en évidence la présence de composés en phase particulière présentant un squelette carboné semblable à celui de l'isoprène comme les tétrols (Claeys et al., 2004 ; Edney et al., 2005). A partir de ces observations, des études en chambre de simulation ont pu confirmer la formation significative d'AOS à partir de l'isoprène, aboutissant à la paramétrisation actuellement utilisée dans le modèle CHIMERE (Kroll et al., 2006 ; Zhang et al., 2007; Carlton et al., 2009). Par la suite, les produits d'oxydation de l'isoprène, et surtout de la MACR et de la MVK, conduisant à la formation d'AOS, ont pu être identifiés (Surratt et al., 2006 ; Kleindienst et al., 2009). Ces composés présentent une forte affinité avec la phase aqueuse de l'aérosol. Par conséquent, ils pourraient fortement accroître la formation d'AOS en présence d'une humidité relative significative dans l'atmosphère. Toutefois cette paramétrisation étant antérieure à ces travaux une réévaluation du schéma de l'isoprène doit être envisagée.

Les caractéristiques (concentration saturante et masse molaire) nécessaires au partage des composés entre les phases gazeuse et condensées des SVOC, et celles constituant le schéma chimique d'AOS de CHIMERE, sont présentées dans les Tableau II-3 et Tableau II-4.

Tableau II-3 Schéma chimique gazeux pour la formation d'AOS dans CHIMERE. Extrait de la documentation du modèle CHIMERE (www.lmd.polytechnique.fr/chimere)

Reactions	kinetic rates ($molec.cm^{-3}.s^{-1}$)
TOL+OH \rightarrow $0.004 \times AnA0D + 0.001 \times AnA1D$ $+ 0.084 \times AnBmP + 0.013 \times AnBIP$	$1.81 \times 10^{-12} \exp(355/T)$
TMB+OH \rightarrow $0.002 \times AnA0D + 0.002 \times AnA1D + 0.001 \times AnA2D$ $+ 0.088 \times AnBmP + 0.006 \times AnBIP$	$9.80 \times 10^{-9}/T$
NC4H10+OH \rightarrow $0.07 \times AnBmP$	$1.36 \times 10^{-12} \exp(190/T)^{-2}$
API+OH \rightarrow $0.30 \times BiA0D + 0.17 \times BiA1D + 0.10 \times BiA2D$	$1.21 \times 10^{-11} \exp(444/T)$
API+O3 \rightarrow $0.18 \times BiA0D + 0.16 \times BiA1D + 0.05 \times BiA2D$	$1.01 \times 10^{-15} \exp(-732/T)$
API+NO3 \rightarrow $0.80 \times BiBmP$	$1.19 \times 10^{-12} \exp(490/T)$
BPI+OH \rightarrow $0.07 \times BiA0D + 0.08 \times BiA1D + 0.06 \times BiA2D$	$2.38 \times 10^{-11} \exp(357/T)$
BPI+O3 \rightarrow $0.09 \times BiA0D + 0.13 \times BiA1D + 0.04 \times BiA2D$	1.50×10^{-17}
BPI+NO3 \rightarrow $0.80 \times BiBmP$	2.51×10^{-12}
LIM+OH \rightarrow $0.20 \times BiA0D + 0.25 \times BiA1D + 0.005 \times BiA2D$	1.71×10^{-10}
LIM+O3 \rightarrow $0.09 \times BiA0D + 0.10 \times BiA1D$	2×10^{-16}
OCI+OH \rightarrow $0.70 \times BiA0D + 0.075 \times BiA1D$	$5.10 \times 10^{-8}/T$
OCI+O3 \rightarrow $0.50 \times BiA0D + 0.055 \times BiA1D$	$7.50 \times 10^{-14}/T$
OCI+NO3 \rightarrow $0.70 \times BiA0D + 0.075 \times BiA1D$	$4.30 \times 10^{-9}/T$
ISO+OH \rightarrow $0.232 \times ISOPA1 + 0.0288 \times ISOPA2$	$2.55 \times 10^{-11} \exp(410/T)$

Tableau II-4 – Concentrations saturantes et masse molaire des SVOC aboutissant à la formation d'AOS.

Espèces modèles	C*($\mu g.m^{-3}$) à 298K	Masse Molaire ($g.mol^{-1}$)
AnA0D	10	142
AnA1D	10	168
AnA2D	10	186
AnBIP	0.03	167
AnBmP	150	152
BiA0D	10	168
BiA1D	10	170
BiA2D	10	186
BiBmP	41	236
ISOPA1	260	177
ISOPA2	1.5	177

II / 3. Modélisation de l'aérosol organique dans les CTM

II / 3.1. Equilibre entre part primaire et part secondaire

Comme mentionné en introduction, l'aérosol organique contribue fortement à la masse particulaire totale, mais cette fraction est encore mal restituée par les modèles de chimie-transport. La comparaison aux observations tend en effet à indiquer que les modèles surestiment la part primaire et sous-estiment largement la part secondaire (De Gouw et al., 2005 ; Heald et al., 2005 ; Aksoyoglu et al., 2011). La sous-estimation des concentrations d'AOS s'observe dès les zones d'émission et l'écart entre mesures et modèles ne fait que croître au cours du temps (Volkamer et al., 2006). Ces résultats indiquent dans un premier temps que les modèles ne représentent pas correctement la formation rapide d'aérosol organique à partir des sources d'émissions, mais ils traduisent également un biais dans la représentation du vieillissement photochimique de l'aérosol organique au cours de son transport.

L'étude conduite par Petetin et al. (2014) a permis de mettre en évidence certaines de ces faiblesses au sein du modèle CHIMERE. Cette étude s'appuie sur la comparaison mesures-modèle des concentrations des constituants principaux de l'aérosol fin (incluant sa fraction organique) réalisée en région parisienne dans le cadre du projet PARTICULES, projet durant lequel la composition des $PM_{2.5}$ a été suivie quotidiennement durant une année. La Figure II-2 présente une synthèse des comparaisons réalisées, sous la forme des contributions relatives locale et importée des différents constituants chimiques à la masse totale de l'aérosol fin pour une station de fond urbain à Paris, telles que calculées par le modèle (barres) et estimées par la mesure (cercles). La contribution locale de Paris a été calculée à partir des mesures de concentration obtenues sur le site urbain de Paris et sur un site rural situé à environ 50 km de Paris, selon l'approche de Lenschow qui suppose l'additivité des fonds ruraux et urbains (Lenschow et al., 2001) et en utilisant le modèle de rétro-trajectoires FLEXTRA (Stohl et al., 2001) pour déterminer l'origine des masses d'air. Si l'on se concentre sur la fraction organique de l'aérosol fin (notée ici *OM*) et uniquement sur la contribution locale (en rouge) on observe que le modèle surestime d'un facteur 1.5 la part d'aérosol organique provenant de la zone urbaine. Ces résultats laissent présumer une surestimation des émissions d'aérosol organique dans sa forme primaire (AOP). Si l'on s'intéresse maintenant à la contribution importée on observe une tendance inverse, à savoir une importante sous-estimation de la fraction massique organique, ce qui présume de bien des difficultés pour le modèle à représenter toute l'amplitude de la formation d'AOS relativement aux autres fractions particulières, lors du vieillissement des panaches. Ce constat est l'un des éléments qui a motivé nos études de sensibilité du modèle CHIMERE à la prise en compte des propriétés des COV et de l'aérosol primaire.

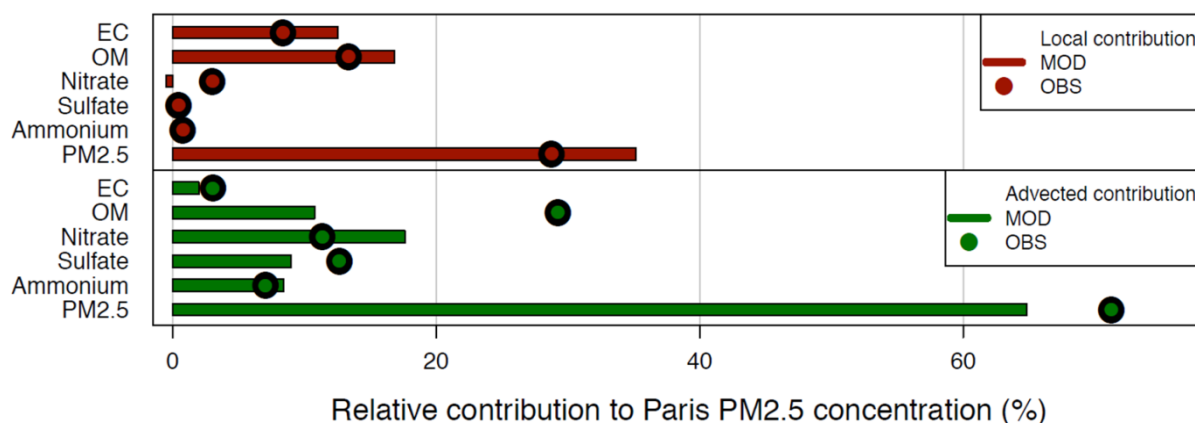


Figure II-2 – Comparaison des contributions relatives locale (en rouge) et importée (en vert) des différents constituants de l'aérosol fin. Ces données ont été compilées sur une période d'un an s'étalant de Septembre 2009 à Septembre 2010 dans le cadre du projet PARTICULES. Extrait de Petetin et al., (2014).

Les mêmes tendances ont été observées lors de la comparaison des sorties du modèle CAMx (<http://www.camx.com>) aux mesures AMS (Aerosol Mass Spectrometer) issues de plusieurs campagnes de terrains, et obtenues en zone urbaine durant les mois de janvier 2006 (Lanz et al., 2008), et de janvier 2007 et Juin 2006 en Suisse (campagnes EMEP – Lanz et al., 2010). Avant tout, il est important de rappeler que l'AMS est un appareil qui ne peut pas fournir une spéciation directe de l'aérosol organique primaire et secondaire, mais nécessite de recourir - lors du traitement des données - à des analyses statistiques de type PMF (Positive Matrix Factorization (Paatero 1997), un modèle mathématique de type source-récepteur qui fournit des profils de sources avec leurs incertitudes. Grâce à cette approche il est alors possible d'identifier la nature des espèces présentes dans l'aérosol, qui sont généralement classées en deux catégories : les HOA (Hydrocarbon-like Organic Aerosol) considérées comme caractéristiques des aérosols organiques primaires et les OOA (Oxygenated Organic Aerosol) assimilées à de l'aérosol organique secondaire. Le Tableau II-5 représente ici la comparaison des résultats du CTM avec les données de l'AMS (Aksoyoglu et al., 2011). La part de l'AOP apparaît toujours plus forte dans le CTM que dans la mesure, avec une surestimation qui peut être très forte en période chaude et de forte activité photochimique (facteur 4 en été à Payerne). L'aspect systématique de la surestimation de l'AOS est un point remarquable de cette étude.

periods	measurements		model	
	POA (%)	SOA (%)	POA (%)	SOA (%)
January 2006 (Zurich)	45	55	53	47
June 2006 (Payerne)	6	94	26	74
January 2007 (Payerne)	29	71	38	62

Tableau II-5 – Contribution modélisée et calculée de l'AOP et de l'AOS à l'aérosol organique total pour 3 zones urbaines Suisses. Les valeurs calculées sont issues des mesures sur le terrain, les valeurs modélisées sont obtenues avec CAMx (Aksoyoglu et al., 2011).

II / 3.2. La représentation d'une chimie en phase condensée

Depuis plusieurs années, la communauté scientifique a cherché à combler les divergences entre les mesures et les modèles qui avaient été soulignées notamment par l'étude de Volkamer et al. (2006). Elle s'intéresse en particulier à l'identification de nouvelles voies de formation pour l'AOS (cf. oxydation de l'isoprène) mais également à l'étude du vieillissement des aérosols organiques durant leur transport sur de longues distances. En effet, une fois formés, les composés présents au sein de la phase condensée ne sont pas inertes chimiquement et peuvent être à leur tour oxydés au sein de la phase particulaire (Kroll et al., 2009). Cette oxydation en phase condensée est aujourd'hui peu documentée et par conséquent très peu représentée dans les CTM. C'est le cas du modèle CHIMERE qui n'intègre aucune réaction des composés organiques en phase condensée. Ceci pourrait en partie expliquer la sous-estimation de la formation d'AOS par les CTM. En effet, l'oligomérisation des COV en phase particulaire est aujourd'hui reconnue comme une voie importante de vieillissement de l'AOS, qui contribuerait au maintien de la matière organique au sein de la phase condensée. Les modalités et l'impact de la représentation de cette voie d'évolution seront étudiés en détails dans le chapitre 3. Il y sera discuté l'amplitude de cette voie de formation ainsi que la nécessité de raffiner notre connaissance de ce processus dans les CTM.

II / 3.3. La représentation du caractère semi-volatil des aérosols organiques primaires

Jusqu'à maintenant les AOP étaient traités - dans la plupart des CTM, CHIMERE y compris - comme des composés émis intégralement sous forme particulaire. Cependant de nombreuses études de laboratoires et de terrains, destinées à raffiner l'évaluation des émissions d'AOP, ont relancé les interrogations sur les quantités de particules primaires organiques effectivement émises dans l'atmosphère durant les combustions (Zhang et Wexler, 2004; Lipsky et al., 2006). Ces études ont en effet montré que les taux de dilution expérimentaux appliqués aux échantillons de gaz de combustion (lors des expériences d'estimation des émissions) sont souvent trop faibles, s'étendant sur la gamme 20:1 - 200:1 alors qu'on observe en réalité plutôt un taux moyen de dilution des gaz d'échappements de 10 000:1 en atmosphère urbaine. Si les dilutions expérimentales permettent de réduire la température des gaz d'échappement comme on peut l'observer sur le terrain, les concentrations des échantillons sont toujours beaucoup plus grandes que les concentrations atmosphériques, même à proximité des sources, ce qui force très fortement le partage des composés organiques vers la phase condensée. En outre, Shrivastava et al. (2006) ont mis en évidence une très forte sensibilité du partage gaz-particule des émissions de combustion envers le facteur de dilution atmosphérique, confirmant un caractère semi-volatil très marqué de l'AOP.

Lorsque les panaches s'éloignent des sources et atteignent des zones plus rurales, les modèles prédisent bien l'augmentation du pourcentage d'AO sous forme secondaire (Gaydos et al., 2007 ; Karydis et al., 2007), mais cette tendance est insuffisante. La Figure II-3, issue de Shrivastava et al. (2008), illustre ce phénomène en montrant la comparaison entre – en rose – la fraction oxydée de l'AO (assimilable à de l'AOS) telle qu'elle est calculée à partir des mesures AMS et – en bleu – la

fraction d'AOS simulée par un CTM mis en œuvre avec une paramétrisation « traditionnelle », c'est-à-dire en considérant les AOP comme non-volatils.

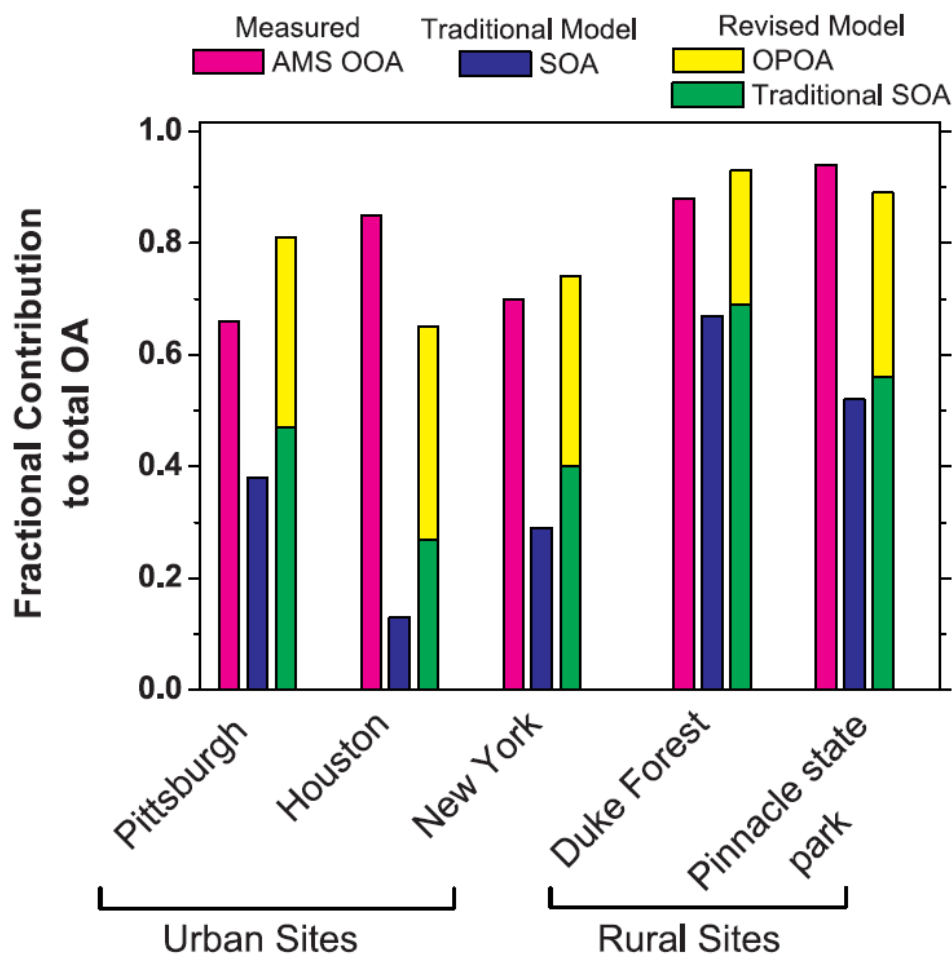


Figure II-3 - Contribution des aérosols organiques oxydés à l'aérosol organique total durant l'été. Les données AMS sont tirées de Zhang et al., (2007) et Shrivastava et al., (2008). Le terme OOA (Oxygenated organic aerosol) désigne les AOS issus de l'approche AMS (en rose). Les colonnes « SOA » bleues et vertes désignent les AOS formés selon les voies de formation dites « traditionnelles » tandis que les colonnes OPOA (Oxygenated primary organic aerosol) jaunes caractérisent la formation d'AOS à partir d'AOP considéré comme des composés semi-volatils et non inerte chimiquement.

Si l'on se concentre uniquement sur ces deux couleurs de symboles, on peut voir que la contribution modélisée des AOS en milieu rural (site de Duke Forest et Pinnacle state park) est bien plus importante qu'en milieu urbain (Pittsburg, Houston et New York), mais que le phénomène de sous-estimation du pourcentage d'AOS dans l'AO perdure quel que soit le site. En zone rurale, la sous-estimation reste de l'ordre de 10 à 20% ce qui est significatif au vu des masses d'AOS généralement mesurées dans ces zones par rapport à l'urbain.

Afin d'améliorer la représentation des AOS en milieu urbain mais aussi en milieu rural Donahue et al., (2006) ont développé le formalisme « Volatility Basis Set » (VBS). Cette approche propose une paramétrisation innovante pour les modèles de Chimie Transport basée sur la discrimination des composés organiques lourds en fonction de leur volatilité comme discuté dans le chapitre I. Si l'on revient sur la Figure II-3, on peut voir en vert et jaune les sorties d'un modèle utilisant l'approche

VBS. Elles permettent de visualiser en vert la fraction d'AOS « traditionnel », issue principalement de l'oxydation de précurseurs gazeux tels que les composés aromatiques et monoterpènes, et en jaune la fraction d'aérosol organique secondaire issue de la condensation après émission et oxydation des composés organiques primaires semi-volatils. Cette dernière fraction représente une part importante de l'AOS total et est notée OPOA (pour *Oxidized Primary Organic Aerosol*). Un accord très satisfaisant entre les mesures et les sorties de modèles est alors observé. Cette amélioration est déjà visible en milieu urbain où l'écart modèle-mesure n'excède pas 20% (contre 70% avec la version traditionnelle du modèle) pour la ville de Houston. Le fait que les concentrations d'AO rurales simulées par la version VBS soient plus élevées que celles simulées par le modèle traditionnel signifie que le vieillissement a transféré la quasi-totalité de l'AOP évaporé et certaines des émissions supplémentaires de COV lourds dans la phase particulaire (shrivastava et al, 2008). Toutefois, cette approche s'appuie sur des expériences de laboratoire et reste soumise aux mêmes limitations que celles mentionnées dans le chapitre 1, à savoir le faible nombre d'expérimentations réalisées et la représentation partielle des conditions représentatives de l'atmosphère.

D'autres approches peuvent également être envisagées afin de représenter la volatilité partielle des composés organiques lourds émis durant les combustions. Parmi elles, il serait intéressant de considérer dans un CTM l'analyse de l'oxydation et du partage de phase des COV lourds par une approche de modélisation explicite. Avec l'évolution continue des capacités des outils de calcul il est en effet de plus en plus envisageable de mettre en œuvre des approches numériques décrivant de manière quasi exhaustive le comportement des polluants dans l'atmosphère au cours de leur oxydation. La multiplication des expériences en chambre de simulation permet en outre de faire avancer rapidement les connaissances sur la cinétique et la mécanistique de la dégradation des espèces organiques d'intérêt atmosphérique, et de transférer ces savoirs dans les modèles dits « OD », focalisés sur le bilan chimique de l'oxydation d'un composé ou ensemble de composés donné. Ces approches de modélisation sont extrêmement lourdes et leur mise en œuvre nécessite des développements substantiels ainsi qu'une expertise pointue sur la physico-chimie atmosphérique. Un tel outil existe néanmoins au LISA depuis la fin des années 1990. Ceci nous a permis d'envisager une collaboration entre les approches OD et CTM. L'idée est de transférer le savoir accumulé par les modèles explicites dans les modèles de qualité de l'air afin d'évaluer cet apport sur la représentation de l'aérosol organique primaire semi-volatil dans un CTM.

L'outil existant au LISA est le générateur GECKO-A (Generator for Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere) développé par le LISA et le NCAR. Comme son nom l'indique, il permet de générer le schéma chimique explicite d'un précurseur donné (Aumont et al., 2005). Son principe repose sur la description de l'oxydation multi-générationnelle des COV jusqu'à leur oxydation complète en CO et CO₂. La Figure II-4 schématise le fonctionnement de GECKO-A. La première étape consiste à identifier la nature du précurseur à traiter (espèce radicalaire ou non, présences d'insaturations) et détermine toutes les voies réactionnelles possibles ainsi que leurs rapports de branchement, et associe à chacune de ces voies une constante cinétique. Si les produits d'oxydation ne sont pas reconnus par GECKO-A (oxydation encore non décrite par le générateur) ils sont ajoutés à la liste de précurseurs à traiter et le traitement énoncé précédemment est répété. Cette mécanique est à nouveau répétée jusqu'à ce que l'oxydation des composés ajoutés à la liste soit explicitée, et que toutes les espèces du schéma chimique possèdent au moins un puits réactionnel.

La détermination de toutes les constantes cinétiques, ainsi que celle des rapports de branchement, reposent soit sur des données issues de la littérature ou soit sur des relations de type structure/réactivité si aucune donnée n'est disponible dans la littérature. Devant la grandeur des schémas chimiques et le nombre d'espèces impliquées, la plupart de ces paramètres sont estimés par les relations structure/réactivité. Une fois le schéma chimique généré, il est inséré dans un modèle de boîte où toutes les équations différentielles associées à chacune des réactions sont résolues dans le temps. Afin d'étudier la formation d'AOS, un module thermodynamique permettant de calculer le transfert de masse entre les phases gazeuse et condensée selon la théorie de Pankow (découlant de la loi de Raoult) a été ajouté (Camredon et al., 2007). Contrairement à ce que l'on a dans un CTM, la nature de chaque composé est connue et la constante de partage de chaque composé est individuellement calculée via sa pression de vapeur saturante, sans nécessité de regrouper les différentes espèces au sein d'espèces « familles ».

Le générateur de schémas chimiques GECKO-A est continuellement mis à jour à travers (i) l'ajout de nouvelles données cinétiques issues de la littérature, (ii) des comparaisons modèle-laboratoire afin d'évaluer la formation d'AOS réalisées en faisant fonctionner le modèle dans les mêmes conditions que les chambres de simulation atmosphérique (intégrant notamment les réactions aux parois) et (iii) un travail d'évaluation des relations structure/réactivité utilisées pour estimer les pressions de vapeur saturante, afin de considérer celle qui est la plus adaptée pour l'étude des SVOC atmosphériques (Valorso et al., 2011).

A partir de GECKO-A il est donc possible de générer le schéma chimique explicite d'un précurseur donné et, à l'aide d'un modèle de boîte où seul les processus chimiques sont intégrés, d'étudier son bilan en AOS dans des conditions environnementales contrôlées et représentatives des conditions atmosphériques en vue d'intégrer cette paramétrisation dans un CTM et de quantifier son impact à grande échelle. Le plus grand atout de cette approche pour les CTM est sa capacité à restituer un retard dans la production d'AOS. En effet, une des limitations des paramétrisations développées dans les modèles 3D pour la production d'aérosol organique est le faible nombre d'étapes d'oxydation gazeuse considérées (à l'instar du modèle à deux produits d'Odum qui n'en considère qu'une seule) alors que cette oxydation est connue pour être progressive et multi-générationnelle. L'utilisation de GECKO-A et de ses schémas chimiques explicites permet en effet de restituer la succession des réactions d'oxydation subies pour un COV donné, et de mieux temporaliser la production de masse organique particulaire. Le développement de cette paramétrisation à partir de données de GECKO-A représente un volet important de ma thèse et est présenté en détails dans le chapitre 4. Son implémentation au sein du modèle CHIMERE, ainsi que son évaluation par comparaison à une version du modèle dite « traditionnelle » et par confrontation à des campagnes de terrain, sont discutées dans le chapitre 5.

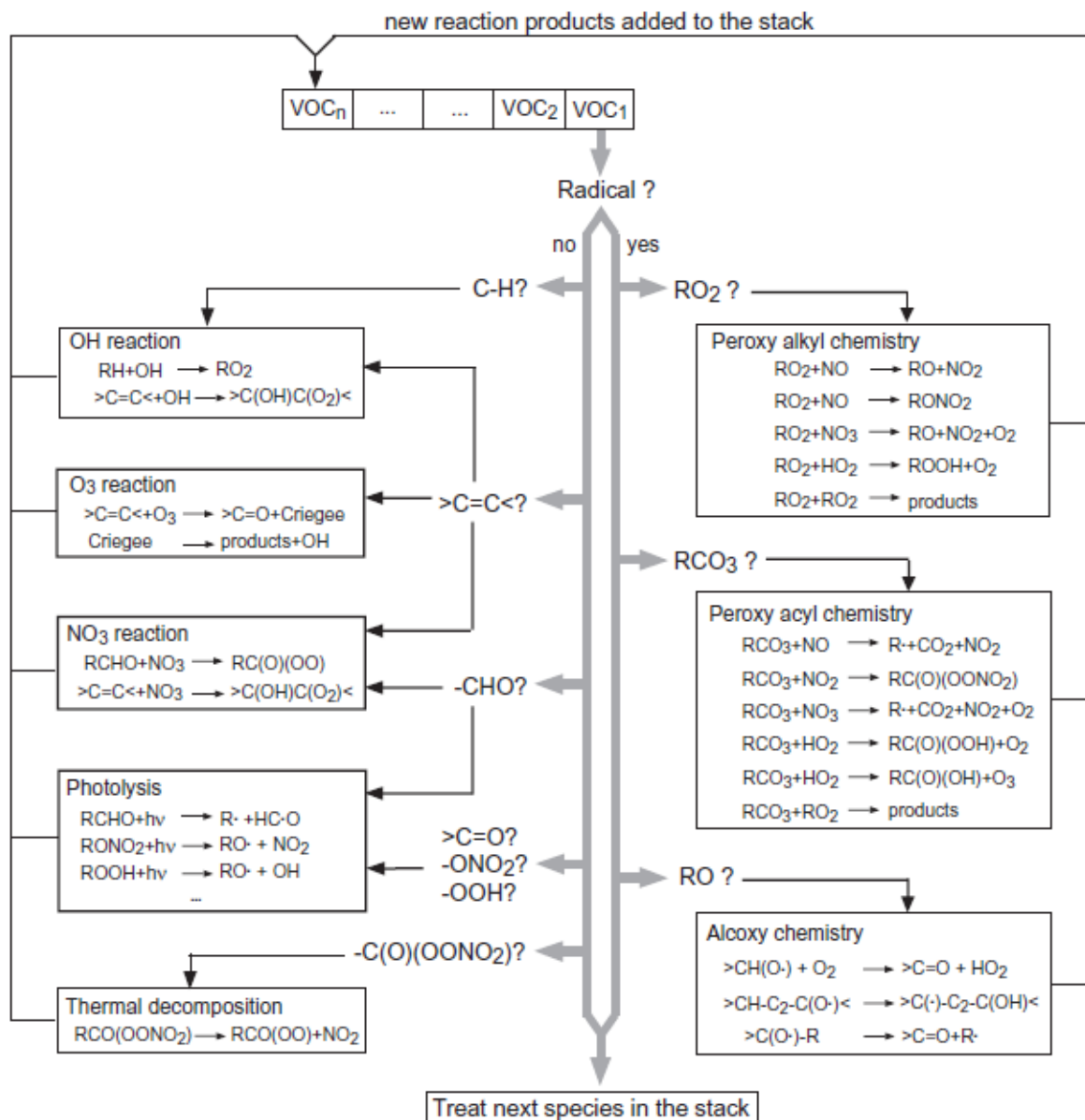


Figure II-4 – Fonctionnement de GECKO-A (Aumont et al., 2005)

III - Modélisation et évaluation de l'AOS formé par oligomérisation

Nous avons entamé notre travail sur l'aérosol organique secondaire dans les modèles par une évaluation et une réflexion des modes de représentation de leur vieillissement. Le processus qui a focalisé notre attention est celui de leur di- ou polymérisation sous forme d'oligomères.

En effet, grâce notamment à des données acquises en chambre de simulation atmosphérique durant les années 2000, des processus supplémentaires de production et d'évolution chimique des AOS (ajout de nouveaux précurseurs, traitement de leur hygroscopicité, mécanismes de formation en milieu aqueux...) ont récemment pu être identifiés et intégrés aux modèles de qualité de l'air afin de réduire l'écart constaté entre les niveaux de concentrations mesurés et modélisés (Zhang et al., 2007 ; Pun, 2008 ; Carlton et al., 2008, Couvidat et al., 2011). Parmi tout ces processus, l'oligomérisation est reconnu aujourd'hui comme l'un des plus critiques pour la formation d'AOS. Des travaux de laboratoire ont montré qu'il pourrait constituer une voie d'évolution quantitativement importante pour les espèces condensées en phase aqueuse et ainsi permettre une meilleure compréhension du vieillissement des AOS (Kalberer et al., 2004 ; Jang et al., 2005). En soutien à cette approche expérimentale, une étude conduite avec le modèle 3D CAMx (*Comprehensive Air Quality Model with extensions*) a montré que l'oligomérisation des composés biogéniques oxydés, représentée d'une manière assez simple, constitue une source significative d'AOS (Aksoyoglu et al., 2011).

Basé sur les résultats de ces différentes expériences conduites en laboratoires, deux approches très différentes ont été développées afin de représenter la formation d'oligomères dans les CTM. La première, développée par Carlton et al., (2010), propose de reproduire la formation d'oligomères observée en chambre de simulations atmosphériques en ajoutant un puits chimique à tous les composés organiques présents dans l'aérosol en leur conférant une réactivité de premier ordre. En parallèle, Pun and Seigneur (2007) ont développé une approche pH-dépendante, qui ne s'applique qu'aux aldéhydes dissouts au sein de la phase aqueuse de l'aérosol. Bien que ces approches reposent sur deux concepts très différents, elles se basent toutes les deux sur des relations empiriques pour la production d'oligomères en phase condensée. Ces deux paramétrisations ont déjà été implémentées dans des CTM tels que CAMx (www.camx.com) et CMAQ (www.cmaq-model.org) pour l'approche cinétique et Polyphemus (cerea.enpc.fr/polyphemus) pour l'approche pH-dépendante. Plusieurs études de modélisations incluant ces nouvelles paramétrisations ont été conduites (Pun et Seigneur, 2007; Carlton et al., 2010; Aksoyoglu et al., 2011). Elles révèlent que seuls les oligomères formés à partir de l'oxydation des composés biogéniques contribuent significativement à la formation d'AOS, et que l'implémentation de ce processus dans les modèles de qualité de l'air réduit les différences entre les concentrations particulières simulées et observées en Europe. Il apparaît essentiel, pour la production d'un bilan particulaire en zone continentale, d'inclure la formation de ces espèces. La question préliminaire à laquelle nous nous confrontons toutefois est : quelle paramétrisation est la plus adaptée pour caractériser avec réalisme le vieillissement des AOS au sein de la phase condensée de l'aérosol ?

A l'heure actuelle, il n'existe pas de mesure in situ de contenu en oligomères dans les aérosols. C'est un frein à notre compréhension de la temporalité et de l'amplitude de ce processus, mais aussi à la validation et au raffinement nécessaires des approches de modélisation. A titre d'exemple, Pun et Seigneur indiquent que leur approche pourrait surestimer le rôle du contenu en eau liquide de l'aérosol dans le processus, car il n'est actuellement pas clairement déterminé si toute l'eau liquide présente dans les aérosols est disponible pour interagir avec les composés organiques. De plus, comme les deux approches divergent quant aux espèces concernées par l'oligomérisation, et sur la nature des paramètres qui la contrôlent, on peut s'attendre à observer des champs de concentrations d'AOS simulés très différents selon l'approche considérée. A notre connaissance, aucune étude de modélisation n'a encore confronté ces deux approches au sein d'un même modèle. Nous avons donc entrepris ce travail à l'aide du modèle CHIMERE afin d'identifier, en l'absence de mesures in situ, les questionnements que peuvent soulever chacune des paramétrisations, mais également afin d'évaluer la vision de l'évolution spatio-temporelle de l'AOS que chacune nous propose. Pour ce faire, nous avons implémenté chaque paramétrisation dans le modèle CHIMERE et simulé la production d'oligomères dans la basse troposphère continentale européenne. Nous avons ciblé tout particulièrement nos analyses sur le rôle clé que jouent les constantes de partage gaz-particule des espèces précurseur d'AOS, les premiers éléments de simulation ayant en effet fait apparaître une large marge d'incertitude quant à la quantité de composés semi-volatils susceptibles de former de l'AOS par dissolution en phase aqueuse.

Ce chapitre est divisé en trois sections. La première présente en détails les concepts et contraintes de chacune des deux paramétrisations implémentées dans CHIMERE. La seconde présente brièvement le domaine d'étude ainsi que les périodes retenues pour réaliser cette étude, puis expose les résultats de la comparaison entre les différentes approches et une simulation de référence (où aucun processus d'oligomérisation n'est considéré). Enfin la dernière section discute l'influence de la constante de Henry sur la formation d'AOS selon l'approche considérée, et par conséquent sur les champs simulés de concentrations d'oligomères.

III / 1. Description des paramétrisations

Cette section décrit l'implémentation des deux paramétrisations de production d'oligomères dans CHIMERE, ainsi que toutes les hypothèses qu'a nécessité ce travail de codage dans CHIMERE.

III / 1.1. L'approche cinétique

L'approche cinétique (appelée par la suite KIN) est basée sur l'hypothèse que la formation d'oligomères peut-être restituée à travers un processus cinétique (Morris et al., 2006; Carlton et al., 2010). Cette hypothèse est soutenue par une série d'expériences en chambre conduites par Kalberer et al. (2004), où une quantité importante d'oligomères a été observée. Les auteurs rapportent qu'après 20 heures d'évolution, près de 50% de la masse totale d'aérosol organique était sous la forme d'oligomères. A partir de ces résultats, Morris et al. ont proposé d'associer un puits chimique aux monomères afin de former des oligomères selon une constante cinétique de premier ordre :

$$k_{\text{oligo}} = 9.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Cette constante cinétique revient à considérer que le temps de demi-vie des espèces organiques dans la phase aérosol est de 20 heures. Dans l'approche KIN, les espèces biogéniques et anthropiques sont toutes considérées comme des précurseurs d'oligomères. Pour restituer ce comportement, nous avons associé à chacune de nos espèces précurseur d'AOS ce puits chimique. La constante est donc appliquée aux 8 espèces modèles hydrophiles (AnA0D, AnA1D, AnA2D et BiA0D, BiA1D, BiA2D et ISOPA1, ISOPA2) et aux 3 espèces modèles hydrophobes (AnB1P, AnBmP et BiBmP) du module d'AOS de CHIMERE (les détails sur leur rôle et représentativité dans le module d'aérosol de CHIMERE sont donnés en section II-2.4). Par la suite, Aksoyoglu et al. (2011) ont montré que la production d'oligomères à partir de précurseurs anthropiques pouvait être négligée. Nous avons vérifié ce point dans des simulations préliminaires conduites avec CHIMERE sur la période du 20 juillet au 3 août 2006 : nos résultats confirment que la formation d'oligomères est très majoritairement induite par les précurseurs biogéniques. En effet, les concentrations d'oligomères anthropiques simulées sont plusieurs ordres de grandeur inférieures à celles des oligomères d'origine biogénique. Par conséquent, et pour des raisons d'optimisation du schéma chimique particulière, seule la formation d'oligomères à partir de précurseurs biogéniques sera considérée par la suite. Afin d'identifier la contribution de chaque précurseur à la formation d'AOS, 3 espèces modèles ont été créées : (i) l'espèce BiOLG regroupant la formation d'oligomères des espèces BiA0D, BiA1D et BiA2D issues de l'oxydation des terpènes par OH et O₃, (ii) l'espèce BimOLG qui permet de représenter la formation d'oligomères à partir du précurseur BiBmP, provenant de l'oxydation des terpènes par le radical NO₃ et enfin (iii) l'espèce ISOOLG associée aux oligomères issus de l'oxydation de l'isoprène.

Dans cette paramétrisation empirique, l'oligomérisation est considérée comme un processus irréversible. Cette approche a l'avantage d'être simple à mettre en place car elle propose une réactivité chimique identique pour toutes les espèces organiques précurseurs d'oligomères (qu'elles soient hydrophiles ou hydrophobes) dans la phase condensée. Cependant, cela présente également l'inconvénient de ne pas tenir compte de la spéciation des SVOC, de la nature de l'aérosol (déliquescent ou non) ou de paramètres environnants tel que le pH de l'aérosol. Cela peut amener de fortes approximations dans la simulation qualitative et quantitative de la formation d'oligomères, et donc sur les champs de concentration des aérosols organiques.

III / 1.2. L'approche pH-dépendante

L'approche pH-dépendante (appelée par la suite KPH) résulte d'une combinaison de travaux conduits par Jang et al. (2005) et Gao et al. (2004). Les premiers ont étudié la formation d'oligomères à partir de réactions de composés carbonylés catalysées par des acides. Il en résulte que les rendements en AOS augmentent avec l'acidité de la phase condensée. Les observations de Gao et al. (2004) indiquent qu'au moins 10% de la masse totale d'aérosol organique est transformée en oligomères du fait seul de la présence d'acides organiques dans la particule. A partir de ces résultats, Pun et Seigneur (2007) ont conçu l'équation III-1 permettant de calculer une constante de partage gaz-particule dépendante du pH de la phase condensée, pour les groupements carbonylés semi-volatils :

$$K_{p,eff,i} = K_{p,i} \cdot \left[1 + K_{0,eff,i,ref} \cdot \left(\frac{C_{H^+}}{C_{H^+,ref}} \right)^{1.91} \right] \quad (III-1)$$

où $K_{p,eff,i}$ est le coefficient de partage effectif entre les phases gazeuse et condensée du composé i , $K_{p,i}$ est le coefficient de partage dit standard – c'est-à-dire calculé pour des conditions standards – et C_{H^+} représente la concentration des ions H^+ dans la phase aqueuse de l'aérosol. Dans cette approche, $C_{H^+,ref}$ est de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $K_{0,eff,i,ref}$ est égal à 0.1 afin de respecter la valeur trouvée par Gao et al. (2004) sous des conditions dites standards ($\text{pH} = 6$). Dans cette approche, la décroissance du pH favorise le passage des précurseurs d'oligomères en phase condensée, ce qui simule l'existence d'un puits de composés carbonylés dont l'intensité dépend du pH . Le passage accru en phase condensée du précurseur est donc un moyen artificiel de représenter la formation d'oligomères. Mais selon le sens des variations du pH , le transfert du précurseur peut se faire dans le sens inverse : contrairement à l'approche KIN, l'oligomérisation est ici paramétrée comme un processus réversible.

Selon les résultats de Jang et al. (2005), les groupements aldéhyde sont plus réactifs que les groupements cétone de près de deux ordres de grandeur. C'est pourquoi, afin de simplifier leur paramétrisation, Pun and Seigneur ont considéré en première approximation que seule l'oligomérisation des groupements aldéhydes est à prendre en compte. Dans nos simulations conduites avec le modèle CHIMERE cela revient à considérer que seule l'espèce modèle BiAOD est sujette à la formation d'oligomères, et donc que seuls les terpènes sont considérés comme des précurseurs d'oligomères.

Comme mentionné ci-dessus, l'approche restitue indirectement et de façon non explicite la formation d'oligomères. Si l'on souhaite quantifier la formation d'AOS induite par le processus d'oligomérisation pH -dépendant, il faut donc procéder par différence avec un état « par défaut » du modèle. Pour cela, nous avons produit une simulation de référence (appelée REF par la suite) à laquelle nous comparons la simulation intégrant la paramétrisation KPH. Ainsi, si l'on nomme pBiAOD la différence entre les champs de concentrations particulières de BiAOD de ces deux simulations, cette différence représente alors l'effet de production d'oligomères voulu par l'approche KPH :

$$[\text{Oligomers}] = [\text{pBiAOD}]_{\text{KPH}} - [\text{pBiAOD}]_{\text{REF}} \quad (III-2)$$

Pour implémenter cette approche dans le modèle CHIMERE et calculer la constante de partage modifiée il est au préalable nécessaire de simuler correctement le pH de l'aérosol déliquescant. Le pH de l'aérosol dans le modèle CHIMERE peut-être déterminé à l'aide du modèle « on-line » ISORROPIA (<http://nenes.eas.gatech.edu/ISORROPIA>) qui détermine dans un premier temps la nature de l'aérosol (aqueux ou solide). La présence d'une phase aqueuse est possible lorsque l'humidité relative est supérieure ou égale à l'humidité relative de déliquescence. C'est le premier diagnostic d'ISORROPIA. On note cependant que le modèle ISORROPIA considère également un mode « métastable » pour l'aérosol. Lorsqu'activé, l'aérosol sera toujours considéré comme liquide quelles que soient les valeurs d'humidité relative. Une comparaison de ces deux modes est menée dans la section III-3.2 afin d'évaluer leur impact sur la formation d'oligomères. Par la suite, le contenu en eau liquide de l'aérosol ainsi que les concentrations d'équilibre des espèces ioniques sont calculés pour chaque maille et à chaque pas de temps de CHIMERE, ce qui nous permet d'accéder au pH de

l'aérosol déliquescent. Pour des raisons pratiques, nous avons décidé de ne pas considérer les valeurs extrêmes du pH et de limiter ses valeurs à la gamme 2-6. La borne supérieure est fixée afin d'être en accord avec la paramétrisation et ne pas entraîner une diminution de la constante de partage par rapport à la valeur de référence associée aux travaux de Gao (cf. équation III-1). La borne inférieure est fixée à 2 afin d'éviter des problèmes numériques (notamment en présence de pH inférieur à 0). Toutefois, considérer une borne nécessairement positive n'introduit aucun biais dans la paramétrisation pensée par Pun et Seigneur, car pour une valeur de pH inférieure ou égal à 2, le transfert de l'espèce organique en phase aqueuse est déjà total.

III / 1.3. Implémentation dans CHIMERE

a. Réactualisation des valeurs de K_H

Le Tableau III-1 rappelle les principales caractéristiques descriptives des espèces modèles de CHIMERE (structure moléculaire, masse molaire, constante de Henry, pression de vapeur saturante) qui mènent à la formation d'oligomères dans au moins une des deux approches. L'approche pH-dépendante étant uniquement basée sur la réactivité des composés hydrophiles (et l'approche KIN les considérant également), nous nous sommes particulièrement intéressés à la valeur de la constante de Henry K_H utilisée dans le modèle. En effet, cette constante influence le partage des espèces semi-volatiles pouvant condenser au sein de la phase aqueuse de l'aérosol et contrôle donc la formation initiale d'une partie importante de l'aérosol organique secondaire. De plus, l'estimation de K_H est connue pour être très difficile pour les composés de forte solubilité présents dans l'atmosphère (Raventos-Duran et al., 2010). C'est l'approche de contribution de groupe de Suzuki et al. (1992) qui est utilisée par défaut dans CHIMERE pour fournir les K_H à 298K. Nous avons donc dans un premier temps recherché s'il existait une méthode plus robuste et avons retenu une autre approche de contribution de groupe appelé GROMHE, plus récente, et développée par Raventos-Duran et al. (2010). Cette approche se base sur la structure moléculaire des composés et a montré une plus grande fiabilité dans l'estimation des K_H pour les composés organiques d'intérêt atmosphérique.

Par défaut, la structure moléculaire retenue pour BiA0D dans CHIMERE est celle du pinonaldéhyde, une molécule comportant 10 atomes de carbones avec un groupement oxo et aldehyde. Pour ce qui concerne BiA1D et BiA2D, ces espèces sont respectivement basées sur l'acide norpinique (9 atomes de carbones avec un groupement oxo et carboxyle) et sur l'acide pinique (9 atomes de carbones avec deux groupements carboxyle).

Tableau III-1 – Propriétés des espèces modèles biogéniques hydrophiles et hydrophobes pour la formation d'AOS utilisé dans les différentes simulations conduites avec le modèle CHIMERE. ⁽¹⁾ Constantes de Henry recalculées avec l'approche de contribution de groupe GROMHE (Raventos et al., 2010). ⁽²⁾ Espèce modèle sujette à l'oligomérisation.

Espèce modèle	Structure Moléculaire	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Constante de Henry (M.atm ⁻¹ à 298K)	Pression de vapeur Saturante (atm)	Considérée dans KIN ⁽²⁾	Considérée dans KPH ⁽²⁾
BiA0D	Pinonaldéhyde	168	$4.97.10^4$ ⁽¹⁾	$3.55.10^{-7}$	Oui	Oui
BiA1D	Acide norpinique	170	$6.85.10^8$ ⁽¹⁾	$2.86.10^{-10}$	Oui	Non
BiA2D	Acide pinique	186	$6.03.10^8$ ⁽¹⁾	$1.88.10^{-10}$	Oui	Non
BiBmP	C15 oxo aldéhyde	236	-	$3.97.10^{-9}$	Oui	Non
ISOPA1	-	177	$1.0.10^5$	$3.01.10^{-8}$	Oui	Non
ISOPA2	-	177	$1.0.10^5$	$1.60.10^{-10}$	Oui	Non

b. Cas particulier de l'isoprène

On note toutefois qu'aucune structure moléculaire définie n'est associée aux espèces modèles issues de l'oxydation de l'isoprène, ce qui explique que nous n'avons pas pu recalculer les constantes de Henry à l'aide de l'approche GROMHE. Cette considération explique également le fait que nous ne pouvons déterminer si les (ou quels) produits d'oxydation de l'isoprène pouvaient être concernés par l'approche KPH et avons dû les ignorer dans cette approche.

Enfin, le mécanisme d'oxydation de l'isoprène implémenté par défaut dans CHIMERE est basé sur les travaux de Kroll et al., (2006) et Zhang et al., (2007) et se limite à considérer le potentiel de formation d'AOS de l'isoprène en régime bas-NO_x. Ce n'est pourtant pas ce qui est donné par l'expérience : des études de modélisation, basées sur de récentes expériences en chambre de simulation, ont mis en évidence le fait que l'oxydation de l'isoprène pouvait également mener à la production d'AOS en régime fort-NO_x et qu'il était donc indispensable de considérer ces deux voies de production d'aérosol (Couvidat et al., 2011).

Au vu de ces manques et incertitudes sur le mécanisme d'oxydation de l'isoprène, et qui limitent notre capacité à mettre en œuvre une étude complète de la production d'oligomères par l'isoprène, nous avons focalisé notre étude sur la production d'oligomères à partir des terpènes. Néanmoins, l'isoprène étant un important précurseur d'AOS, sa contribution à la formation d'oligomères sera également discutée par la suite, mais seulement dans l'approche KIN puisque nous ne pouvons déterminer quelle fraction des produits d'oxydation de l'isoprène est concernée par l'approche KPH.

III / 1.4. Domaines d'étude

Cette étude a été conduite avec le modèle de Chimie-Transport CHIMERE présenté plus en détails dans le chapitre II. Les simulations ont été réalisées à l'échelle continentale sur l'Europe en considérant les deux domaines représentés sur la Figure III-1: un domaine européen de résolution $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ (en noir) utilisé pour contraindre aux limites le domaine principal d'étude, et le domaine principal recentré sur l'Europe de l'Ouest avec un maillage plus fin $0.23^\circ \times 0.20^\circ$ (en rouge). Les émissions anthropiques pour l'année 2005 et 2006 ont été constituées à partir de la base de données EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme, www.emep.int) à une résolution de $0.5^\circ \times 0.5^\circ$. Les simulations ont été conduites durant deux périodes distinctes : une période hivernale couvrant le mois de Décembre 2005 et une période estivale couvrant les mois de juillet et d'août 2006.

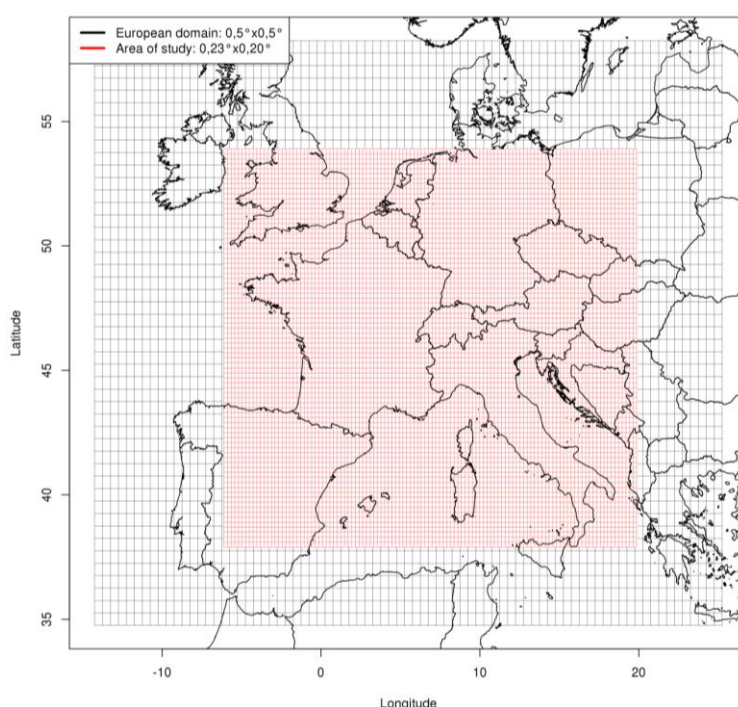


Figure III-1 – Domaines de simulation. En rouge est représenté le domaine d'étude ($0.23^\circ \times 0.20^\circ$). En noir il s'agit du domaine européen de résolution $0.50^\circ \times 0.50^\circ$ destiné à fournir au domaine principal des conditions aux limites.

III / 2. Mise en œuvre de la simulation de référence

III / 2.1. Etude du partage des précurseurs dans le cas de référence

a. Résultats issus de CHIMERE

Afin d'étudier le partage gaz/particule des espèces modèles, nous avons reporté sur la Figure III-2 les concentrations moyennes des composés hydrophiles (BiA0D, BiA1D et BiA2D) et hydrophobes (BiBmP) simulées par CHIMERE dans le cas de référence, sur la période du 20 juillet au 3 août 2006.

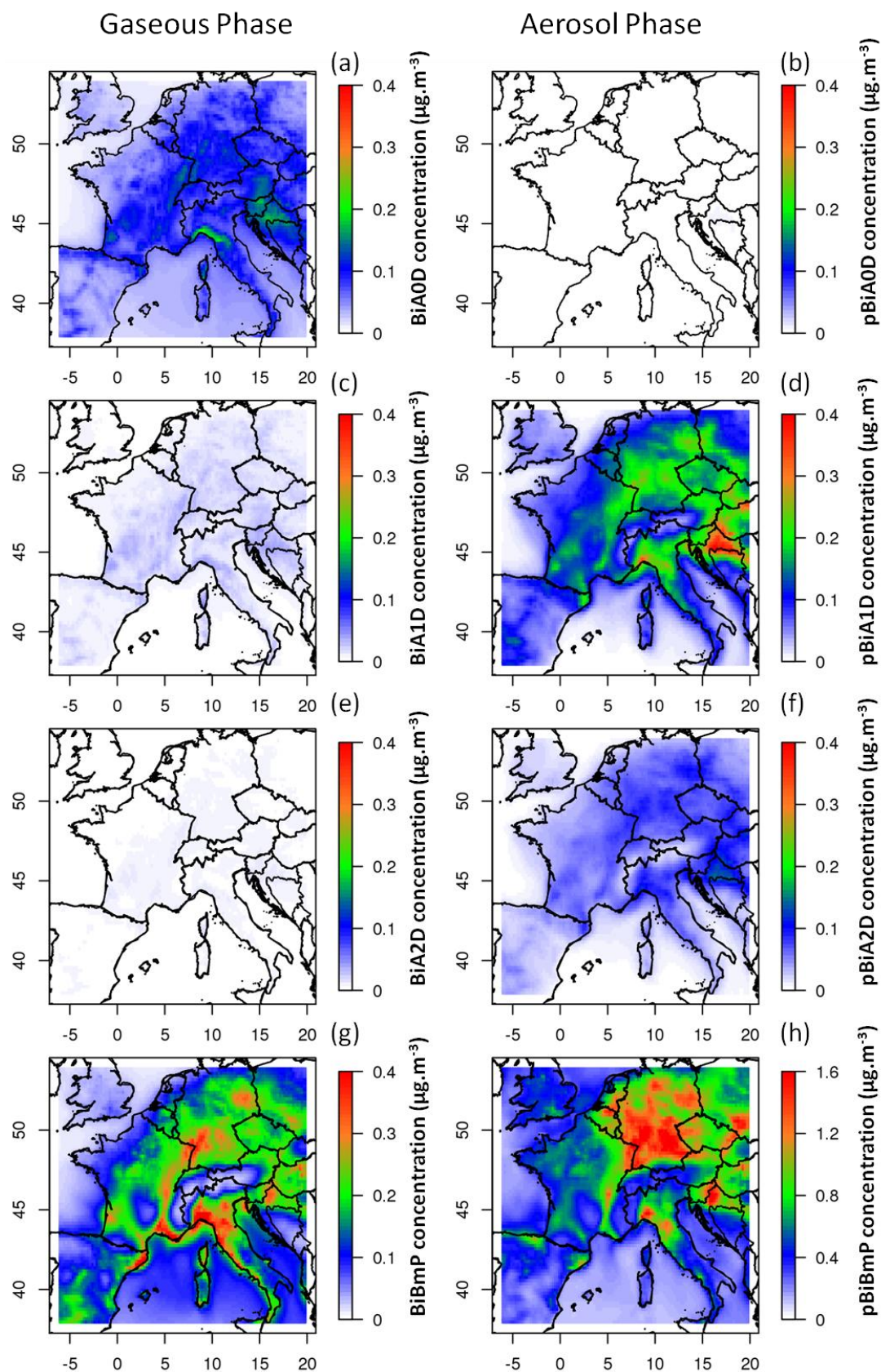


Figure III-2 – Concentrations moyennes des espèces BiAOD (a et b), BiA1D (c et d), BiA2D (e et f) et BiBmP (g et h) dans la phase gazeuse (colonne de gauche) et dans la phase particulaire (colonne de droite) modélisé par CHIMERE et sur la période du 30 juillet au 3 août 2006.

Cette figure indique que l'espèce hydrophobe BiBmP est le plus gros contributeur à l'AOS issu de l'oxydation des terpènes. Pour ce qui concerne les composés hydrophiles, BiA1D est le principal contributeur à la fraction particulaire tandis que BiA0D reste essentiellement en phase gazeuse. En moyenne, les composés hydrophobes et hydrophiles contribuent respectivement à 75% et 25% de l'aérosol organique total (AO) issu des terpènes sur cette période. L'analyse de ces résultats très contrastés sur le passage en phase particulaire des espèces BiA*D nous amène à considérer les conditions dans lesquelles l'incertitude sur leur solubilité devenait critique.

b. Analyse de la sensibilité des résultats au partage gaz-particule

Dans CHIMERE, selon la nature de l'aérosol et les conditions environnantes, les composés hydrophiles peuvent soit se dissoudre au sein de la phase aqueuse via leur solubilité (et la valeur de K_H), soit condenser par saturation (via leur pression saturante) sur l'aérosol existant. Pour étudier le rôle clé de la solubilité et de la volatilité modèles de ces différents précurseurs dans nos simulations, nous avons sélectionné et identifié deux situations différentes. Dans la première, l'aérosol est traité comme un aérosol déliquescent où le mode de passage vers la phase particulaire est déterminé par la loi de Henry. Dans la seconde situation nous avons considéré un aérosol sec où le partage cette fois dicté par la loi de Raoult.

Dans le cas d'un aérosol déliquescent, nous avons calculé le coefficient de partage comme décrit dans l'article de Mouchel-Vallon et al. (2013) où la fraction de l'espèce modèle en phase aqueuse est obtenue de la manière suivante :

$$\xi^i = \frac{C_a^i}{C_a^i + C_g^i} = \left(1 + \frac{1}{H^i R T L W C}\right)^{-1} \quad (\text{III-3})$$

Dans cette équation C_g^i et C_a^i représentent les concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$) de l'espèce i respectivement dans les phases gazeuse et particulaire; H^i est la constante de Henry (M.atm^{-1}); R la constante des gaz parfaits; T la température et LWC (*Liquid Water Content*) le contenu en eau liquide de l'aérosol (exprimé en cm^3 d'eau par cm^3 d'air).

Dans le cas d'un aérosol sec une équation similaire à l'équation précédente est utilisée pour les composés organiques condensant en phase aérosol (e.g. Donahue et al., 2009 ; Valorso et al., 2011)

$$\xi^i = \frac{C_a^i}{C_a^i + C_g^i} = \left(1 + \frac{M_W P_{vap}}{C_{OA} R T} 10^6\right)^{-1} \quad (\text{III-4})$$

où M_W représente la masse molaire moyenne de l'aérosol organique (250 g.mol^{-1}), C_{OA} la concentration totale en aérosol organique ($\mu\text{g.m}^{-3}$) et P_{vap} la pression de vapeur saturante (en atm) du composé i .

La Figure III-3 illustre le partage qui résulte de ces calculs, pour toute espèce hydrophile et dans ces deux situations type. Elle représente le pourcentage du composé présent en phase aqueuse (ξ^i) en fonction de sa constante de Henry, pour des contenus en eau liquide typiques de ceux généralement rencontrés dans l'atmosphère (voir graphique du haut), et en fonction de sa pression de vapeur saturante (graphique du bas), dans le cas d'un aérosol sec et pour des C_{OA} atmosphériques allant de

valeurs faibles ($0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) à extrêmes ($100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Le positionnement spécifique des trois composés hydrophiles BiA*D est renseigné sur la figure.

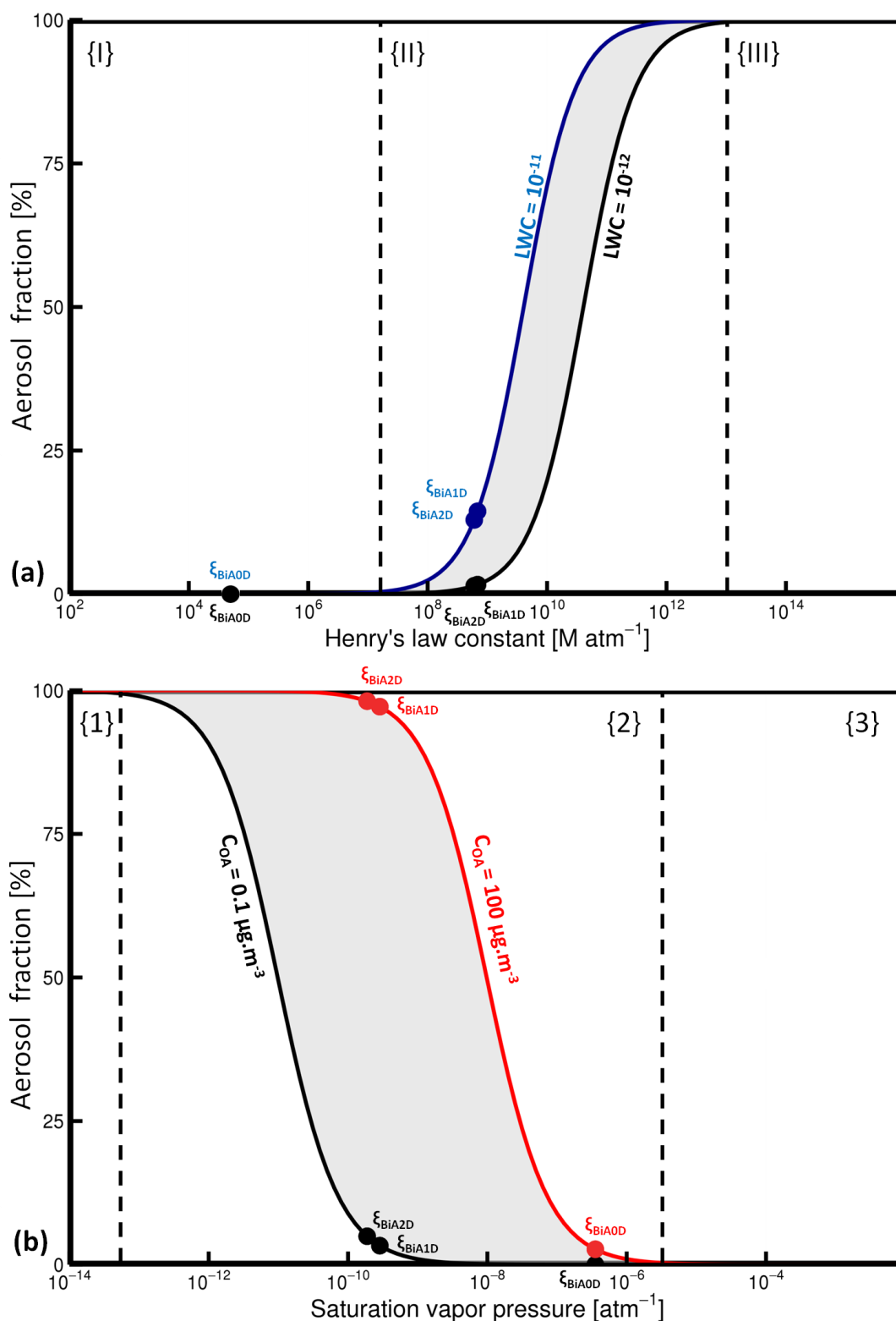


Figure III-3 - Evolution de la fraction particulaire des espèces précurseur d'AOS en fonction de leur constante de Henry (a) et de leur pression de vapeur saturante (b). Le partage des espèces modèles BiA*D est représenté par les points colorés, pour différents contenus en eau liquide et concentrations d'AO. Les zones grisées correspondent à la gamme de valeurs, représentative des conditions atmosphériques.

Cette figure permet de relier l'augmentation de la masse d'AOS à celle de la valeur de K_H (Figure III-3a) et à la diminution de la pression de vapeur saturante du composé (Figure III-3b). Chaque graphique peut être séparé en trois zones.

Pour les aérosols déliquescents :

- Lorsque la constante de Henry est inférieure à 10^7 M.atm^{-1} (zone I) ou supérieure à $10^{13} \text{ M.atm}^{-1}$ (zone III) alors, quel que soit le contenu en eau liquide de l'aérosol, l'équilibre est soit totalement en faveur de la phase gazeuse (composés insolubles) ou en faveur de la phase aqueuse (composés solubles).
- Pour des valeurs dites intermédiaires de K_H (zone II - $10^7 < K_H < 10^{13} \text{ M.atm}^{-1}$) les espèces semi-volatiles se partagent entre les phases gazeuse et aqueuse. Dans cette zone, la présence des composés organiques en phase aqueuse est d'autant plus grande que le contenu en eau liquide augmente.

De la même manière pour les aérosols secs :

- Le partage est entièrement en faveur de la phase particulaire (zone 1 - composé de faible volatilité) ou de la phase gazeuse (zone 3 – composé de forte volatilité) quelle que soit la valeur de C_{OA} et pour des pressions de vapeur saturante inférieures à 10^{-13} atm ou supérieures à 10^{-5} atm respectivement.
- Pour des valeurs de P_{vap} dites « intermédiaires » (zone 2 – $10^{-13} < P_{vap} < 10^{-5} \text{ atm}$), le partage entre les phases gazeuse et particulaire est dépendant de la concentration C_{OA} , la fraction présente en phase particulaire augmentant avec C_{OA} .

D'après ces figures, nous pouvons voir – sous des conditions atmosphériques (zones grisées) et quelle que soit la nature de l'aérosol – que BiAOD ne contribue jamais significativement à la formation d'AO, puisque la valeur de ξ_{BiAOD} atteint au maximum 2.7% dans la situation la plus favorable qui est d'ailleurs très peu réaliste (aérosol sec avec $C_{OA} = 100 \mu\text{g.m}^{-3}$). En guise de comparaison, les valeurs de ξ_{BiA1D} et ξ_{BiA2D} sont respectivement comprises dans les gammes [1.7% ; 14.4%] et [1.5% ; 12.9%] pour un aérosol déliquescent et [3.3% ; 97.2%] et [4.9% ; 98.1%] pour un aérosol sec. Bien que la valeur haute reste très peu probable pour l'aérosol sec ($C_{OA} = 100 \mu\text{g.m}^{-3}$), si l'on considère une valeur de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$, le coefficient de partage en faveur de la phase aérosol reste très important aussi bien pour BiA1D ($\xi_{BiA1D} = 77.4\%$) que pour BiA2D ($\xi_{BiA2D} = 83.4\%$). Ainsi, tandis que les valeurs de pressions de vapeur saturante permettent à BiA1D et BiA2D de balayer une large gamme de situations de partage, les valeurs de K_H de ces espèces modèles sont trop faibles pour leur permettre de contribuer de manière significative à l'aérosol. On peut donc conclure qu'en l'état, le partage de ces espèces modèles est majoritairement contrôlé par la loi de Raoult. Il est important de noter que dans le modèle où l'aérosol est considéré comme sec (équation III-4) le coefficient d'activité est supposé égal à 1, ce qui revient à ne considérer aucune interaction entre les espèces organiques. Or, comme les espèces hydrophobes et hydrophiles ont des structures moléculaires très différentes, on pourrait s'attendre, en considérant les coefficients d'activité dans le modèle à diminuer l'absorption des composés hydrophiles en phase organique hydrophobe ou condenser au sein d'une autre phase organique plus favorable (Couvidat and Sartelet, 2015). C'est une simplification forte.

Dans ces conditions, K_H apparaît comme un paramètre clé qui en cas de modulation, et au regard de la solubilité de certains composés, peut fortement renforcer la production d'aérosol organique. Bien sûr, la sensibilité n'est grande que si la concentration de l'espèce en phase gazeuse l'est également. Ainsi, le partage de BiAOD, une espèce presque entièrement présente en phase gazeuse (cf. Figure III-2), pourrait être sensible à la valeur de K_H . Cette considération nous a mené à concevoir des tests de sensibilité sur les incertitudes liées à l'estimation de K_H , et à évaluer leur impact sur la production d'AOS et d'oligomères en 3D. Ces tests sont présentés à la suite des résultats des simulations.

III / 3. Formation des oligomères à partir de l'oxydation des COVB

III / 3.1. Comparaison des résultats maxima et moyens des 2 approches

Les simulations CHIMERE ont été lancées dans les configurations de référence, KIN et KPH pour les périodes hivernale et estivale et considérant le mode « aqueux ou solide » pour le module ISORROPIA. Les champs de concentration d'oligomères biogéniques ainsi que leur distribution spatio-temporelle ont été étudiés. Comme mentionné précédemment, la comparaison s'effectue entre les concentrations de BiOLG (approche KIN) et de pBiAOD_[KPH-REF] (approche KPH). Nous ne considérerons donc que les oligomères issus de l'oxydation des terpènes. Afin de quantifier l'amplitude maximale des concentrations d'oligomères, nous avons représenté sur la Figure III-4 les concentrations maximales journalières d'oligomères issus des terpènes pour l'approche KIN (a) et pour l'approche KPH (b) pour un jour représentatif (24 juillet) de la période sélectionnée.

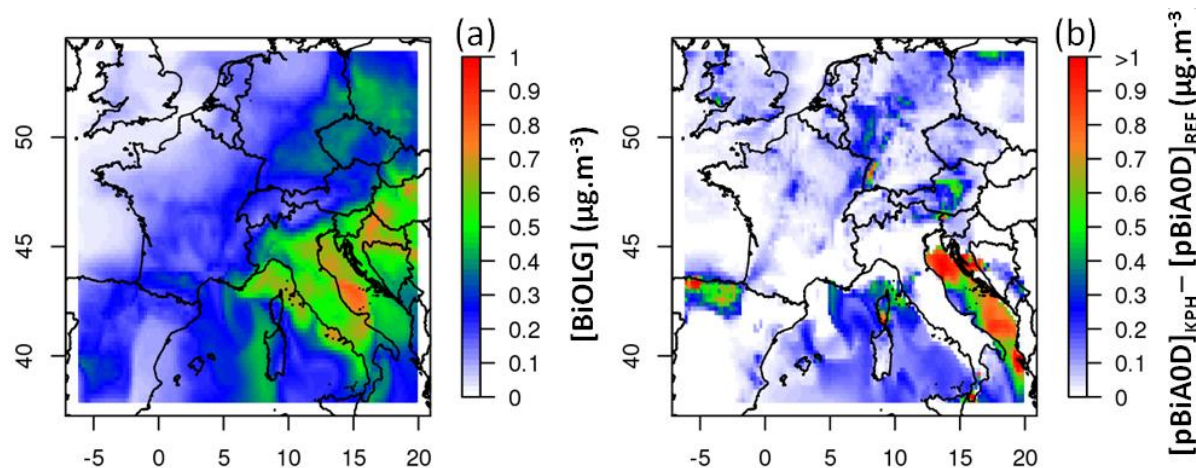


Figure III-4 – Maxima journaliers d'oligomères (en $\mu\text{g.m}^{-3}$) simulés par CHIMERE dans les deux configurations : KIN (a) et KPH (b), pour la journée du 24 Juillet 2006.

Cette figure souligne de fortes différences dans les concentrations d'oligomères produites par chacune des deux paramétrisations, aussi bien en termes d'intensité que de distribution spatiale. On peut voir que pour l'approche KIN, les plus fortes valeurs atteignent $0.8 \mu\text{g.m}^{-3}$ au sud-est du domaine (a) dans de larges panaches de concentrations supérieures à $0.5 \mu\text{g.m}^{-3}$. A l'inverse, dans l'approche KPH mise en œuvre avec un aérosol déliquescents (b), le modèle produit seulement plusieurs pointes de fortes concentrations, très localisées spatialement, où les valeurs dépassent $1 \mu\text{g.m}^{-3}$ et peuvent atteindre jusqu'à $1.7 \mu\text{g.m}^{-3}$ (non visible sur l'échelle de couleur ici). Les mêmes

différences entre les approches KIN et KPH sont observées sur l'ensemble de la période estivale, avec des maxima journaliers compris respectivement entre 0.30 et $1 \mu\text{g.m}^{-3}$ et 0.80 et $2.50 \mu\text{g.m}^{-3}$ selon l'approche.

Les plus fortes valeurs observées dans les sorties de simulation de l'approche KPH, ainsi que leur spatialisation marquée, indiquent que les conditions atmosphériques augmentent fortement et ponctuellement la solubilité de BiAOD. Pour expliquer l'intensité de cette production locale il faut supposer que la constante de partage de BiAOD est augmentée de plusieurs ordres de grandeur, dans des régions où les concentrations gazeuses de BiAOD ne sont pas négligeables. De telles conditions semblent être remplies près des côtes orientales de l'Italie ou encore dans le Nord de l'Espagne. Du fait de la faible diffusion des masses d'oligomères formées, nous pouvons supposer que leur formation est induite par une variation très rapide de la constante de partage de BiAOD suivie d'une évaporation tout aussi soudaine de l'aérosol organique produit (puisque l'oligomère n'est pas stabilisé par une réaction irréversible dans cette approche). A l'inverse, l'absence de réversibilité du processus, et le temps requis pour former les oligomères dans l'approche KIN (20 heures) leur permettent d'être mieux distribués sur l'ensemble du domaine, avec des gradients de concentrations beaucoup moins marqués.

Si l'on s'attache maintenant aux concentrations moyennes (et non maximales) d'oligomères sur la totalité de la période estivale, on observe sur la Figure III-5 que les tendances quantitatives observées précédemment sont inversées. Dans la configuration KIN, les concentrations moyennes d'oligomères sont comprises entre 0.1 et $0.4 \mu\text{g.m}^{-3}$ sur la presque totalité du domaine tandis que pour la configuration KPH elles n'excèdent pas $0.1 \mu\text{g.m}^{-3}$ au-dessus de la mer Adriatique et au Nord de l'Espagne. Ceci souligne fortement l'absence d'accumulation des oligomères dans l'approche KPH, évoquée précédemment du fait de la réversibilité potentielle du processus. Inversement, dans l'approche KIN, les concentrations d'oligomères forment un panache secondaire homogène similaire à d'autres espèces à long temps de vie comme l'ozone, avec des maxima diffus essentiellement localisés sur l'Europe du Sud-est et en Méditerranée, notamment en mer Adriatique.

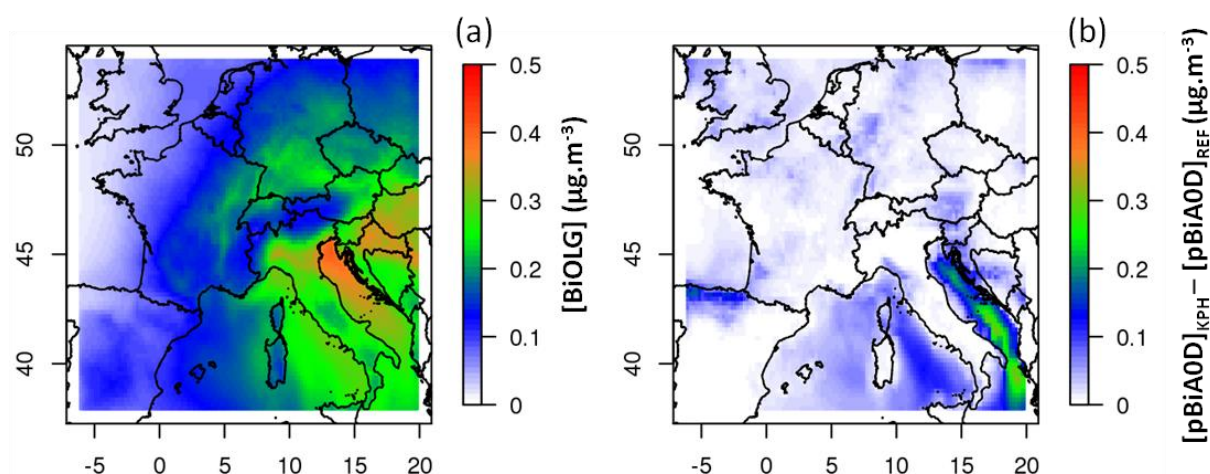


Figure III-5 – Concentrations moyennes d'oligomères pour les approches KIN (a) et KPH (b) pour la période du 20 juillet au 3 août 2006.

Alors que l'approche KIN présente des champs d'oligomères ayant la structure de polluants secondaires classiques, présentant un caractère lisse et diffus, l'approche KPH induit une structure de champs extrêmement hétérogène spatialement, et probablement temporellement aussi. Ainsi, nous avons regardé plus en détails quels paramètres définissent la stabilité / l'instabilité mais aussi l'amplitude des concentrations d'oligomères produits dans cette approche.

III / 3.2. Paramètres déterminant la formation d'oligomères avec KPH

a. Evaluation des deux modes du modèle ISORROPIA

Nous venons de voir que dans le cas de l'approche KPH, une évaporation de l'eau de l'aérosol entraînait systématiquement une évaporation des oligomères formés. Ceci est dû au mode sélectionné pour le fonctionnement du modèle ISORROPIA qui - à chaque pas de temps - évalue le caractère déliquescent ou non de l'aérosol en fonction des conditions d'humidité relative. Mais le modèle ISORROPIA est prévu pour s'affranchir de cette contrainte en considérant un aérosol métastable. Ce mode peut-être activé et ainsi prévenir l'évaporation brutale des oligomères. Dans ce mode, lorsque l'humidité relative atteint une valeur inférieure à l'humidité relative de déliquescence, l'aérosol reste dans un état dit métastable où l'évaporation des composés est progressive jusqu'à atteindre une valeur critique appelée « humidité d'efflorescence ». Une fois ce seuil franchi, les composés organiques sont alors totalement évaporés. Ce dernier mode semble plus en adéquation avec notre projet de stabiliser des précurseurs organiques dans la phase condensée afin de simuler la formation d'oligomères. De plus, ce mode pourrait s'avérer réaliste. Trump et Donahue (2014) ont en effet montré à l'aide du formalisme VBS que l'oligomérisation pourrait être considérée comme partiellement réversible et suivre un phénomène d'hystérésis tel que celui que nous avons décrit. Ils ont observé que l'évaporation de l'eau entraînait une disparition brutale des monomères tandis que les concentrations d'oligomères décroissaient seulement graduellement avec le temps, jusqu'à atteindre l'évaporation complète, au bout d'un temps assez long. D'après leur étude de modélisation, cette décroissance pourrait se prolonger durant les 5 heures qui suivent l'évaporation et ainsi prévenir partiellement l'évaporation des oligomères. Nous avons donc réalisé une comparaison entre ces deux modes de fonctionnement d'ISORROPIA, au sein du modèle CHIMERE tournant en configuration KPH. La Figure III-6 présente une comparaison entre des champs d'oligomères produits avec une contrainte de déliquescence (à gauche) et avec un aérosol métastable (à droite).

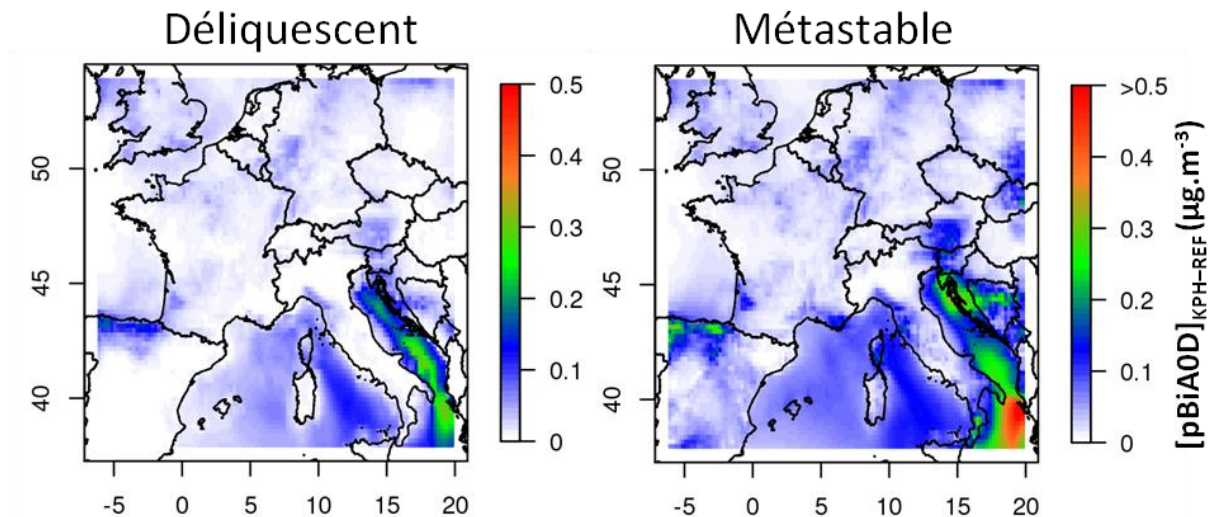


Figure III-6 - Concentrations moyennes d'oligomères pour l'approche KPH considérant soit un aérosol déliquescent (à gauche) soit un aérosol métastable (à droite) pour la période du 20 juillet au 3 août 2006.

Comme on pouvait s'y attendre, l'état métastable entraîne une formation moyenne plus importante d'oligomères, aussi bien sur les zones maritimes que sur les zones continentales, en raison de la persistance d'une partie des oligomères lors de l'évaporation. L'augmentation reste cependant mineure sur le continent, et ne modifie pas la structure des champs de concentration d'oligomères produits. Nous avons par la suite regardé la dépendance qu'induisent ces deux modes d'ISORROPIA sur la formation d'oligomère envers l'environnement simulé.

b. Rôle du contenu en eau, du pH et de la présence de précurseur gazeux

La Figure III-7 présente la nature et le pH de l'aérosol (simulés dans l'approche déliquescente), ainsi que les concentrations gazeuses du précurseur BiAOD (issues de la simulation de référence) et la quantité d'AOS supplémentaire formée (oligomères, donc) issue également de l'approche KPH avec un aérosol déliquescent, sur le domaine de simulation, pour la journée du 21 Juillet 2006 à 5:00 UTC. Le choix de cette échéance horaire permet d'illustrer la variabilité spatiale du pH, qui ne s'observe pas en milieu de journée sur les surfaces continentales puisque le pH n'est pas déterminé en raison de la prédominance d'un aérosol sec. Avec le mode métastable (non montré ici) le pH en journée est en moyenne compris entre 4 et 6.

Les similitudes entre la nature de l'aérosol (sec ou humide - en Figure III-7.a) et les champs de concentrations des oligomères (Figure III-7d) indiquent que l'aérosol déliquescent n'est pas présent à chaque instant dans toutes les mailles du modèle, ce qui limite la capacité de cette approche à produire des oligomères sur une zone spatiale large.

Au-delà de l'impact binaire de la nature de l'aérosol, la figure souligne également le rôle déterminant du pH sur le processus d'accumulation de la matière organique dans la phase condensée. Ceci est particulièrement visible sur le nord de l'Espagne où une formation importante d'oligomères a lieu en présence d'aérosols déliquescents et d'une phase aqueuse très acide (pH autour de 2.5), même si nous ne nous trouvons pas dans une région où les quantités de précurseurs sont particulièrement

importantes à cette échéance. A l'inverse, dans l'ouest de la France où - comme sur le nord de l'Espagne - CHIMERE prédit la présence d'aérosols déliquescents associés à des concentrations de précurseur gazeux du même ordre de grandeur, le pH de l'aérosol est légèrement supérieur à 4 et très peu d'oligomères sont produits. Bien que la présence du précurseur soit évidemment un pré-requis pour la production d'oligomères, ce n'est donc pas ce paramètre qui détermine prioritairement la structure spatiale des champs de concentrations d'oligomères. L'analyse de la carte met en évidence un seuil de valeurs de pH compris entre 3 et 4 au-delà duquel la production d'AOS devient négligeable. On rappelle que, d'après l'équation III.1, si l'on considère un aérosol déliquescent et un pH de 6 (c'est-à-dire sans production d'oligomères) la fraction de BiAOD (ξ_{BiAOD}) en phase aqueuse est très faible ($< 0.01\%$) quel que soit le contenu en eau liquide de l'aérosol. Pour un pH de 4 cette fraction augmente de 0.08 à 0.8% (selon le contenu en eau) tandis que pour un pH de 3 elle peut atteindre 6% à 39%. Cette dépendance exponentielle sur une courte gamme de pH permet d'expliquer la formation spatialement ponctuelle des forts pics d'oligomères observés sur la carte (d) au regard des conditions rencontrées sur les cartes (a) et (b).

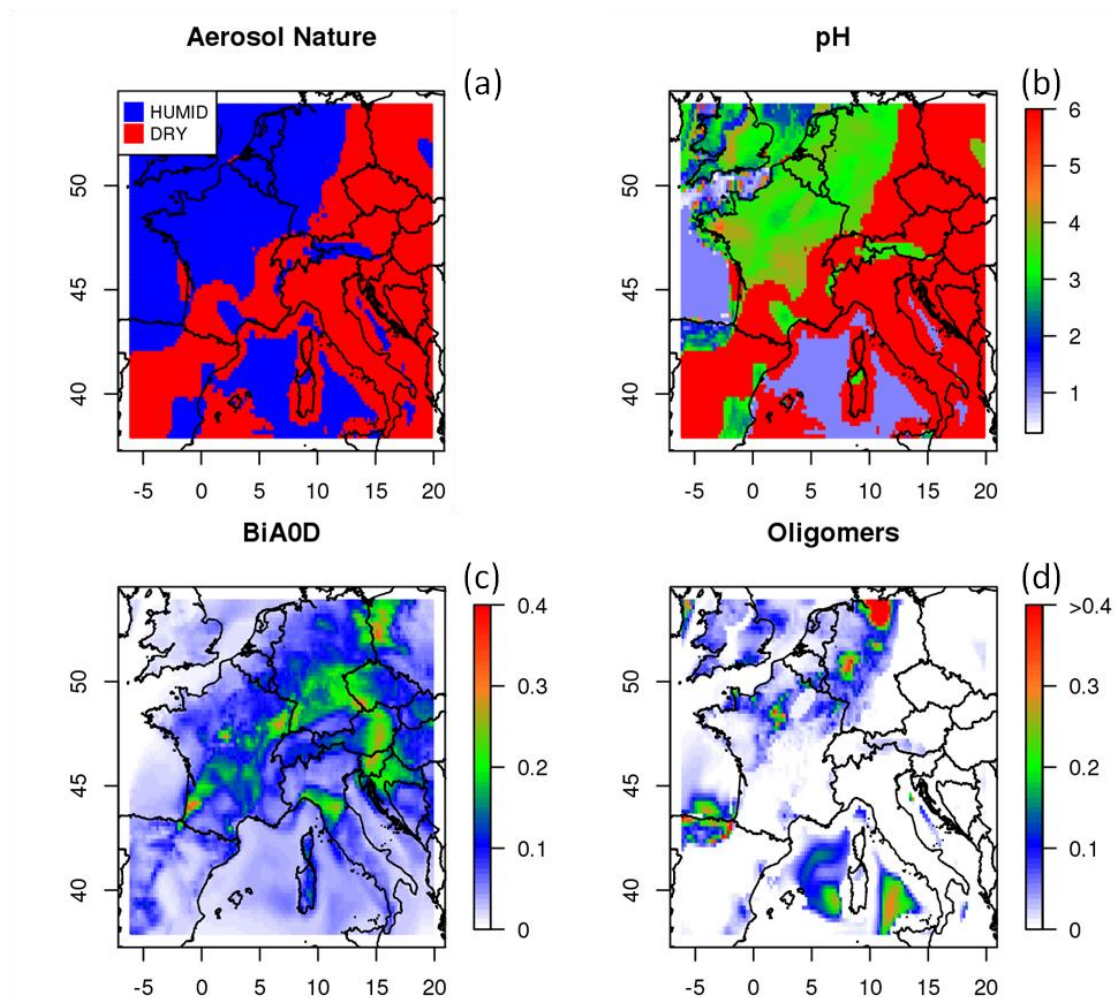


Figure III-7 - Nature de l'aérosol (a), pH de l'aérosol (b) et concentrations gazeuses de BiAOD (c) dans la simulation de référence. Concentrations d'oligomères dans l'approche KPH (d). Les graphiques sont donnés pour le 21 Juillet 2006 à 5 :00 UTC.

L'identification d'une valeur seuil du pH autour de 3-4 permet d'expliquer les faibles différences entre le mode déliquescent et métastable vu précédemment dans la Figure III-6. En effet, alors qu'on pouvait s'attendre à ce que le mode métastable produise beaucoup plus de masse organique particulaire que le KPH déliquescent, ce n'est pas le cas, du fait d'un pH se trouvant très souvent au-dessus du seuil autorisant un déplacement important de l'équilibre gaz-particule.

Puisque le pH impacte aussi fortement les concentrations d'oligomères simulées dans l'approche KPH, nous nous sommes attachés à évaluer la robustesse de ce calcul dans CHIMERE. En effet, dans les simulations que nous avons conduites, le pH observé est particulièrement acide et même si une borne inférieure de 2 a été instaurée afin d'éviter des problèmes numériques, le module ISORROPIA aboutit souvent à des pH très acides (autour de 0). Malgré l'absence de mesures directes du pH de l'aérosol, la littérature tend à indiquer que l'estimation du pH dans CHIMERE est pertinente. Ainsi, plusieurs études de laboratoires reportent une « forte acidité » des particules fines (Ludwig and Klemm, 1990 ; Hermann, 2003 ; Keen et al., 2004). Plus quantitativement, nos faibles valeurs de pH convergent également avec les travaux de Xue et al. (2011), basés sur des données de la composition chimique des aérosols et des paramètres météorologiques relevés sur un site urbain de Hong Kong, et qui estiment que le pH de leur aérosol est compris entre -1.87 et 3.12.

III / 3.3. Réversibilité et irréversibilité de l'oligomérisation

Nous avons observé et discuté la fréquence temporelle de réversibilité du phénomène d'oligomérisation induit par les configurations KPH dans CHIMERE du fait de la variabilité des conditions atmosphériques (nature et pH de l'aérosol dans l'approche déliquescente, pH dans l'approche métastable), et nous avons comparé l'impact que cela peut avoir sur les concentrations d'oligomères, par rapport à l'approche KIN qui considère un processus totalement irréversible.

La Figure III-8 présente, pour la période du 20 au 24 juillet, les séries temporelles des concentrations de référence de BiAOD (en bleu), des concentrations d'oligomères issus de l'approche KIN (en rouge) et des concentrations d'oligomères issus de l'approche KPH (en vert et en noir pour les modes déliquescent et métastable, respectivement) pour une maille avec beaucoup de production d'oligomères dans la région Nord de l'Espagne.

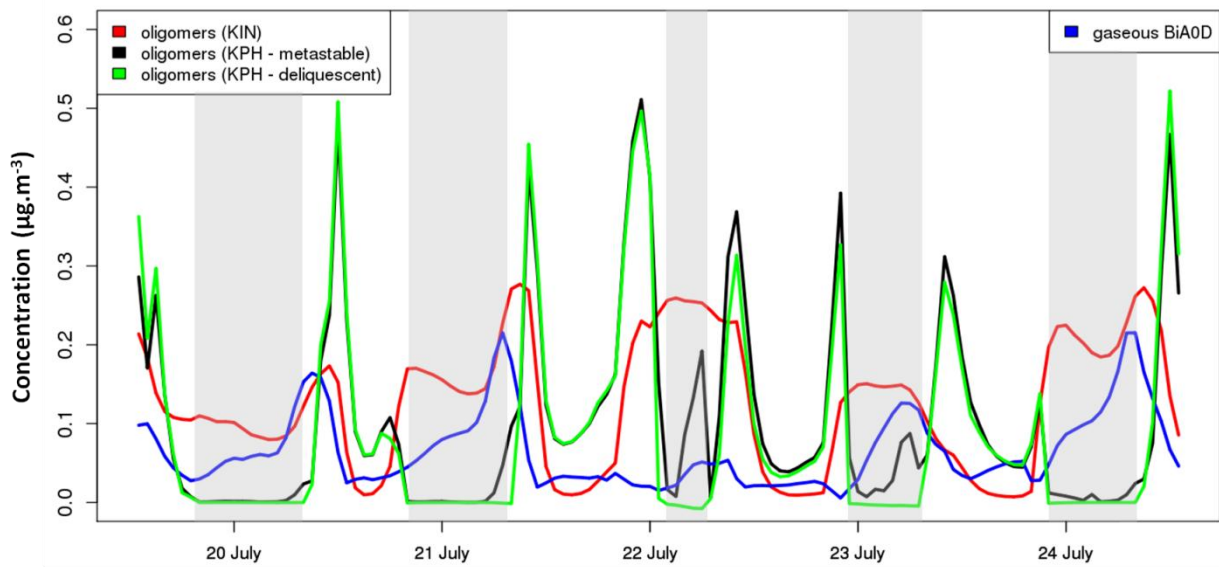


Figure III-8 – Série temporelle des concentrations de BiAOD (en bleu) dans la simulation de référence, et des concentrations d'oligomères dans l'approche KIN (en rouge), KPH avec aérosol déliquescent (en vert) ou métastable (en noir). Les zones grisées/blanches délimitent les échéances pour lesquelles CHIMERE simule un aérosol sec/déliquescent.

Cette série temporelle montre que dans l'approche KIN, l'espèce pBiOLG représentant les oligomères peut s'accumuler au sein de la masse d'air au cours de la journée. Les concentrations d'oligomères KIN présentent des maxima en cloche avec une faible amplitude de pointe. A l'inverse, et comme attendu, dans les simulations KPH avec le mode métastable ou déliquescent les concentrations d'oligomères varient fortement, montrant une alternance de pointes de forte intensité et de concentrations souvent nulles. Ces pointes ne présentent pas nécessairement une corrélation avec les variations de concentration du précurseur BiAOD, soulignant une nouvelle fois la prédominance des paramètres environnementaux sur la quantité de précurseur pour la formation d'oligomères. En revanche on observe que

- l'alternance des zones grisées et blanches (aérosol sec ou humide) impose un rythme d'évaporation à l'oligomère KPH produit en mode déliquescent alors que l'oligomère produit en mode métastable présente quelques pointes (plus occasionnelles et de moindre amplitude) durant les périodes grisées (cf. les matins des 22 et 23 juillet).
- le rythme, la variabilité et l'amplitude des pointes de concentration des oligomères dans les périodes blanches (aérosol humide en mode déliquescent) sont quasi-identiques pour les deux simulations KPH. Ceci révèle que, dans les conditions environnementales rencontrées durant cette période, et pour les espèces considérées dans CHIMERE, c'est l'influence du pH qui prédomine sur la production d'oligomères et non l'influence de l'humidité relative, dans l'approche KPH.

Cette figure révèle donc la disparition récurrente de l'oligomère KPH, qu'il soit déliquescent ou métastable, dans le Nord de l'Espagne durant la période étudiée, et ceci principalement en journée en raison d'un pH compris de 4 à 6. Enfin, le pH influence l'intensité du pic, qui montre une large variabilité dans les zones non grisées, les maxima de concentrations couvrant la gamme allant de 0.1 à $0.5 \mu\text{g.m}^{-3}$. Pour ces raisons, la production locale d'oligomères ne peut influencer durablement les

concentrations d'aérosols organiques, significativement et sur de larges zones, à l'exception des zones maritimes où des pH faibles sont simulés tout au long de la journée. De tels résultats remettent en question la pertinence de coder de manière aussi fortement réversible le processus d'oligomérisation dans les modèles 3D, sans le contraindre au moins partiellement comme c'est le cas avec le mode métastable d'ISORROPIA. C'est d'autant moins pertinent que cette réversibilité n'est en général pas considérée pour les autres constituants de l'aérosol : ainsi les nitrates s'absorbent au sein de la phase solide quand l'aérosol devient sec.

En conclusion, la structure spatio-temporelle des champs de concentration d'aérosol organique dans un modèle va être modifiée différemment selon que l'on retient une approche ou l'autre pour simuler la production d'oligomères. Dans l'approche KIN, les champs de pBiOLG produits résultent à la fois de la valeur de la constante cinétique retenue et de la concentration moyenne des précurseurs d'oligomères (pBiA0D, pBiA1D, pBiA2D et pBiBmP), tandis que la production de matière organique condensée dans l'approche KPH est contrôlée par les propriétés physico-chimiques de l'aérosol simulées par CHIMERE. Nous voyons également que la solubilité des composés précurseurs d'oligomères définie par défaut dans le modèle est susceptible de jouer un rôle important dans l'amplification du processus d'oligomérisation, car elle définit à la fois la quantité de précurseur condensé définissant la cinétique de production dans KIN et la quantité de précurseur resté en phase gazeuse susceptible de former de la matière condensée dans KPH. De par cette double influence, on comprend que le choix de la solubilité des composés précurseurs d'oligomères dans le modèle affectera différemment chacune des deux approches. Nous reviendrons spécifiquement sur ce point dans la section III-5.

III / 3.4. Contribution des oligomères à l'aérosol organique secondaire

a. Contribution des oligomères à l'AOS issus des terpènes

Nous nous sommes attachés à estimer la contribution des oligomères simulées à la masse d'aérosol organique secondaire simulé par CHIMERE. Pour effectuer ce travail nous considérons une nouvelle fois dans un premier temps uniquement la formation d'oligomères à partir des terpènes (et donc de pBiA0D, pBiA1D, pBiA2D et pBiBmP) et le comparons à l'AOS issu des terpènes, AOS_{TERP} . Les champs d' AOS_{TERP} (oligomères inclus sauf dans la version de référence) et la contribution des oligomères à AOS_{TERP} sont comparés en Figure III-9 pour l'été et pour les 3 versions de CHIMERE.

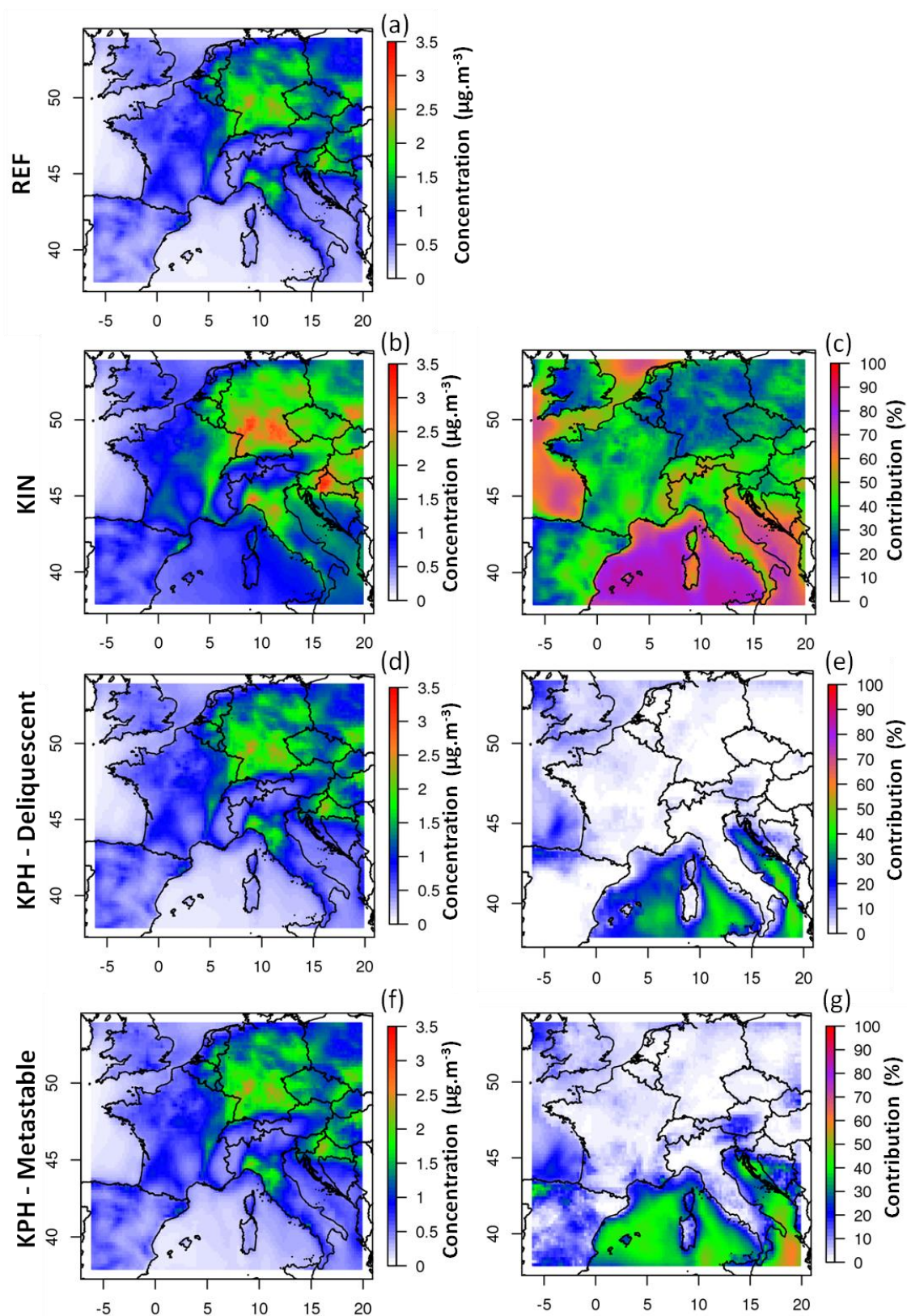


Figure III-9 - En colonne gauche et de haut en bas, concentrations moyennes simulées pour l'AOS issu des terpènes dans le cas de référence (a), pour l'approche KIN (b) et pour les approches KPH avec mode déliquescent (d) et métastable (f). A droite, contributions moyennes d'oligomères à l'AOS (en %) respectivement pour les approches KIN (c) et KPH avec mode déliquescent (e) et métastable (h). Ces données sont des moyennes sur la période du 20 juillet au 3 août 2006.

La configuration KIN (b et c) entraîne une formation supplémentaire significative d'AOS (+1.0 à 2.0 $\mu\text{g.m}^{-3}$) par rapport au cas de référence, et même si la structure générale du panache d'AOS n'est pas modifiée, la cinétique de production des oligomères génère un panache organique particulière sur le continent plus large que dans le cas de référence (a). Si l'on estime maintenant la fraction massique d'AOS qui se trouve sous la forme d'oligomères, dans l'approche KIN elle représente 20 à 50% au-dessus du continent. Ceci souligne une importante contribution des oligomères à l'AOS et est en accord avec les études disponibles dans la littérature (Kalberer et al., 2004, 2006 ; Hall and Johnston 2011). Au-dessus des zones marines cette contribution atteint des valeurs extrêmement importantes qui peuvent paraître excessives (près de 80%). Ce phénomène peut être expliqué par deux facteurs : tout d'abord (i) l'irréversibilité du processus entraînant une production continue des oligomères, seule voie d'évolution chimique possible pour les espèces condensables, et (ii) le fait que les masses d'air en Méditerranée sont soumises à un très faible mélange des panaches d'aérosols organiques secondaires âgés avec des panaches particulières fraîchement formés, ce qui favorise l'omniprésence d'un AOS âgé dans ces zones. Néanmoins les concentrations d'AOS au dessus des zones maritimes sont faibles ($<0.5 \mu\text{g.m}^{-3}$) ce qui limite la pertinence de discuter ce pourcentage.

En moyenne en revanche, la configuration KPH (d et f) ne modifie ni les concentrations d'AOS déjà existantes (quel que soit le mode) ni la distribution spatiale de l'AOS. Comme attendu et en raison de l'évaporation partielle ou totale des oligomères KPH formés, leur contribution à l'AOS (e et g) issus des terpènes est très faible sur les surfaces continentales, à l'exception du Nord de l'Espagne où la contribution représente 20% à 35% de la masse d'AOS respectivement pour les modes déliquescent et métastable. Mais les concentrations d'AOS étant ici faibles, cela ne représente qu'une très faible quantité d'AOS supplémentaire.

b. Contribution des oligomères à l'AOS biogénique total

Pour produire un diagnostic plus global de l'approche cinétique d'oligomérisation de l'AOS (seule approche considérée ici comme mentionné précédemment), nous avons considéré la contribution des espèces modèles CHIMERE issues de l'oxydation de l'isoprène (ISOPA1 et ISOPA2) à la production d'oligomères.

Dans un premier temps, nous avons représenté leur partage gaz-particule tel que simulé par CHIMERE, en moyenne sur notre période estivale, sur la Figure III-10. Défini suivant la paramétrisation de Kroll et al. (2006) et Zhang et al. (2007), ISOPA2 apparaît comme le principal contributeur à la formation d'AOS, avec des champs de concentration sous forme particulaire de 0.5 à 1.5 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne (d) tandis que l'espèce modèle ISOPA1 reste très majoritairement dans la phase gazeuse. En raison de la faible valeur attribuée à la constante de Henry de ces deux composés ($K_H = 10^5 \text{ atm}$), leur partage sera majoritairement contrôlé par la loi de Raoult. D'après l'équation (III-4), avec des pressions de vapeur saturante respectives de $1.9 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$ et $9.9 \cdot 10^{-11} \text{ atm}$ fixées pour ISOPA1 et ISOPA2, la fraction présente en phase condensée peut atteindre 5% et 91% respectivement pour chaque espèce, en supposant une concentration d'aérosol (C_{OA}) de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$. Ceci peut une nouvelle fois remettre en question l'hypothèse de considérer des coefficients d'activité égaux à 1 quand les espèces sont plutôt hydrophiles.

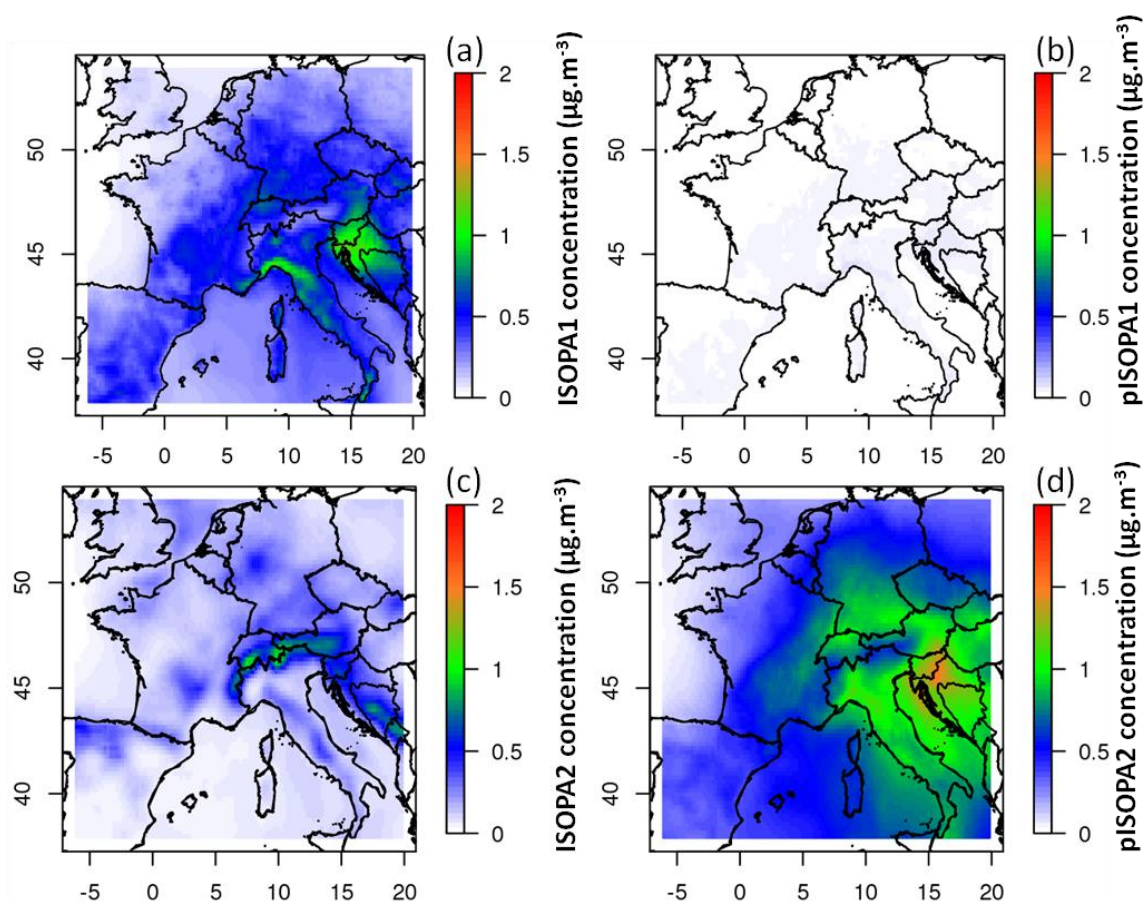


Figure III-10 – Concentrations moyennes gazeuses (ISOPA1 – a ; ISOPA2 - b) et particulaires (pISOPA1 – c ; pISOPA2 – d) des produits semi-volatils de l'isoprène sur la période du 20 juillet au 3 août 2006

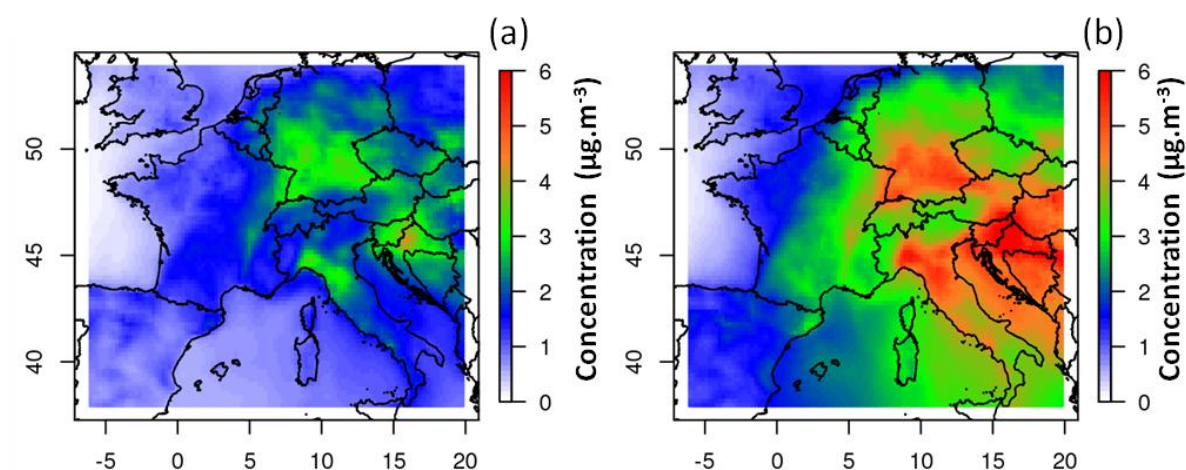


Figure III-11 – Concentrations moyennes simulées d'AOS biogéniques pour le cas de référence (a) et pour la paramétrisation KIN sur la période du 20 juillet au 3 août 2006.

La Figure III-11 présente les concentrations totales d'AOS biogéniques (isoprène inclus) simulées dans le cas de référence (a) et pour la configuration KIN (b). En prenant en compte l'oxydation de l'isoprène, les concentrations d'AOS biogéniques dans la simulation de référence atteignent en moyenne 2 à 3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ contre 1 à 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en ne considérant que les terpènes (cf. Figure III-9). Nous voyons par comparaison au graphique précédent que les produits d'oxydation de l'isoprène

contribuent significativement à la masse totale d'AOS formé (près de 50% sur les zones de panache) et peuvent ainsi prétendre à une participation significative à la production d'oligomères. En ajoutant le processus d'oligomérisation selon l'approche KIN, les concentrations d'AOS augmentent en effet fortement et dépassent même $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ à l'Est et au Sud de notre domaine. Les augmentations les plus importantes sont simulées en Italie et dans les mers Adriatique et Méditerranée, sans doute en raison à la fois de la forte émission de composés biogéniques dans ces régions ou à proximité (étant donné qu'il faut en moyenne 20h pour former tous les oligomères), et de la faible dispersion (voire la recirculation en système quasi-fermé) des masses d'air issues du continent, durant la période estivale.

Ces résultats soulignent l'importance de considérer la formation d'oligomères à partir de l'isoprène, mais l'évaluation quantitative de leur participation à l'AOS via l'oligomérisation reste sujette à questionnements. En effet, il est important de mentionner le fait que Carlton et al. (2010) ont fait le choix d'attribuer la même constante cinétique à tous les composés organiques présents au sein de la phase condensée de l'aérosol quel que soit le précurseur. Or cette hypothèse est discutable car cette paramétrisation repose sur des mesures conduites en chambre de simulation où la formation d'oligomères n'a été observée qu'à partir de composés aromatiques tel que le triméthylbenzène. Or les produits d'oxydation de l'isoprène ne sont pas des aromatiques. En effet, l'oxydation de l'isoprène par le radical OH mène à la formation de la méthylvinylcétone et la méthacroléine (Pandis et al., 1991), qui à leur tour vont former des composés semi-volatils comme les acides méthylglycérique (Kleindienst et al., 2009), espèces acycliques. L'oxydation de l'isoprène mène également à la formation d'AOS à travers la formation de tétrols (Surratt et al. 2006). En outre, la constante issue des expériences représente uniquement une réactivité moyenne basée sur un mélange de composés, et il est impossible de déterminer si tous les composés secondaires contribuent dans les mêmes proportions à la formation des oligomères mesurés. Ainsi, convenir d'une seule et même constante cinétique pour tous les composés organiques en phase condensée, quelle que soit leur origine et la nature de leur mélange, reste une hypothèse discutable qui pourrait engendrer une mauvaise estimation de la masse d'oligomères et donc d'AOS total formé, si on l'applique à l'ensemble des espèces biogéniques.

III / 4. Etude de la variabilité saisonnière

Les simulations précédentes ont également été conduites durant le mois de Décembre 2005 afin d'étudier la variabilité saisonnière du processus d'oligomérisation dans chaque approche. Les résultats des simulations hivernales, qui présentent les concentrations moyennes d'oligomères obtenus pour les approches KIN (a) et KPH en mode déliquescent (b) uniquement (la variabilité entre les deux modes étant très faible à cette saison) à partir de l'oxydation des terpènes, sont illustrés sur la Figure III-12 pour la période du 12 au 26 Décembre 2005.

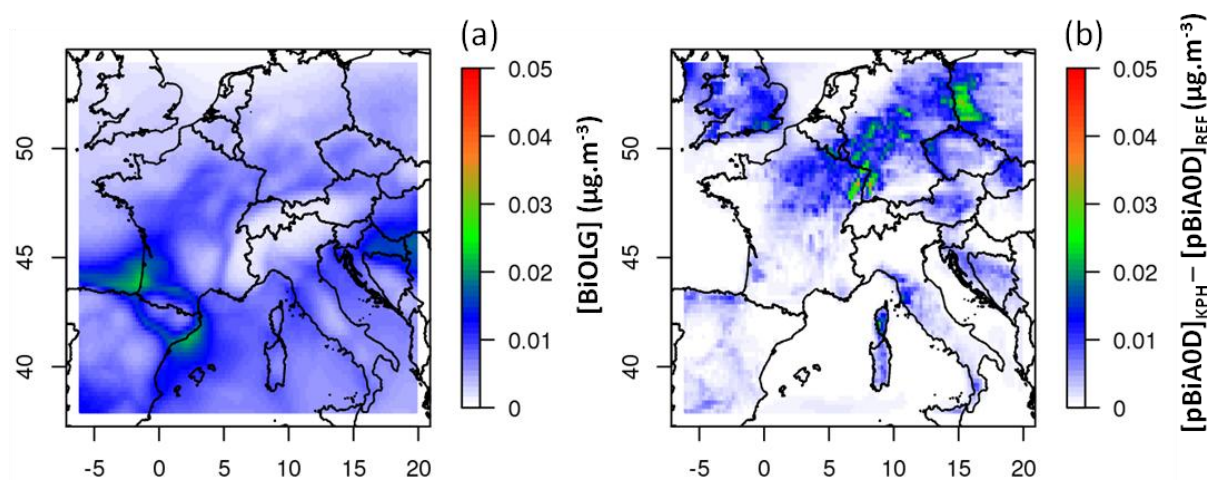


Figure III-12– Concentrations moyennes d'oligomères simulées avec les approches KIN (a) et KPH (b) pour la période du 12 au 26 Décembre 2005.

Les concentrations moyennes d'oligomères simulées durant la période hivernale quelle que soit la paramétrisation considérée n'excèdent pas $0.04 \mu\text{g.m}^{-3}$, ce qui est au minimum un ordre de grandeur inférieur aux concentrations moyennes observées en été (Figure III-5). Comme le montre la Figure III-13, qui présente les concentrations moyennes des espèces hydrophiles issues de l'oxydation des terpènes au sein des phases gaz et particulaire, des émissions plus faibles de terpènes inhibent comme attendu la formation des précurseurs d'oligomères. Ainsi, les deux approches prédisent un cycle saisonnier dont le rapport de concentration est au moins de 10. Cette tendance ne peut être appuyée par la littérature, car à notre connaissance, aucune mesure saisonnière dédiée des oligomères n'a été réalisée sur le terrain. Toutefois, Kalberer et al. (2006) ont mené des travaux qui pourraient remettre en cause l'amplitude et les déterminants de ce cycle proposé par les deux approches. A partir d'échantillons d'aérosols ambiants et d'analyses conduites par spectrométrie de masse, ces auteurs ont bien mis en évidence des pics d'oligomères présentant une plus grande intensité en été qu'en hiver. Cependant d'après cette étude, ces résultats pourraient être associés non pas nécessairement à des émissions plus intenses de précurseurs biogéniques en été mais à des processus de formation différents selon la saison. Si cette hypothèse est vérifiée, cela suggère que l'amplitude sur les concentrations d'oligomères simulées entre les saisons par les deux approches pourrait être différente de celle que nous simulons. D'autres études de laboratoire doivent être conduites afin de confirmer cette hypothèse de voies réactionnelles dépendantes de la saison pour la formation d'oligomères.

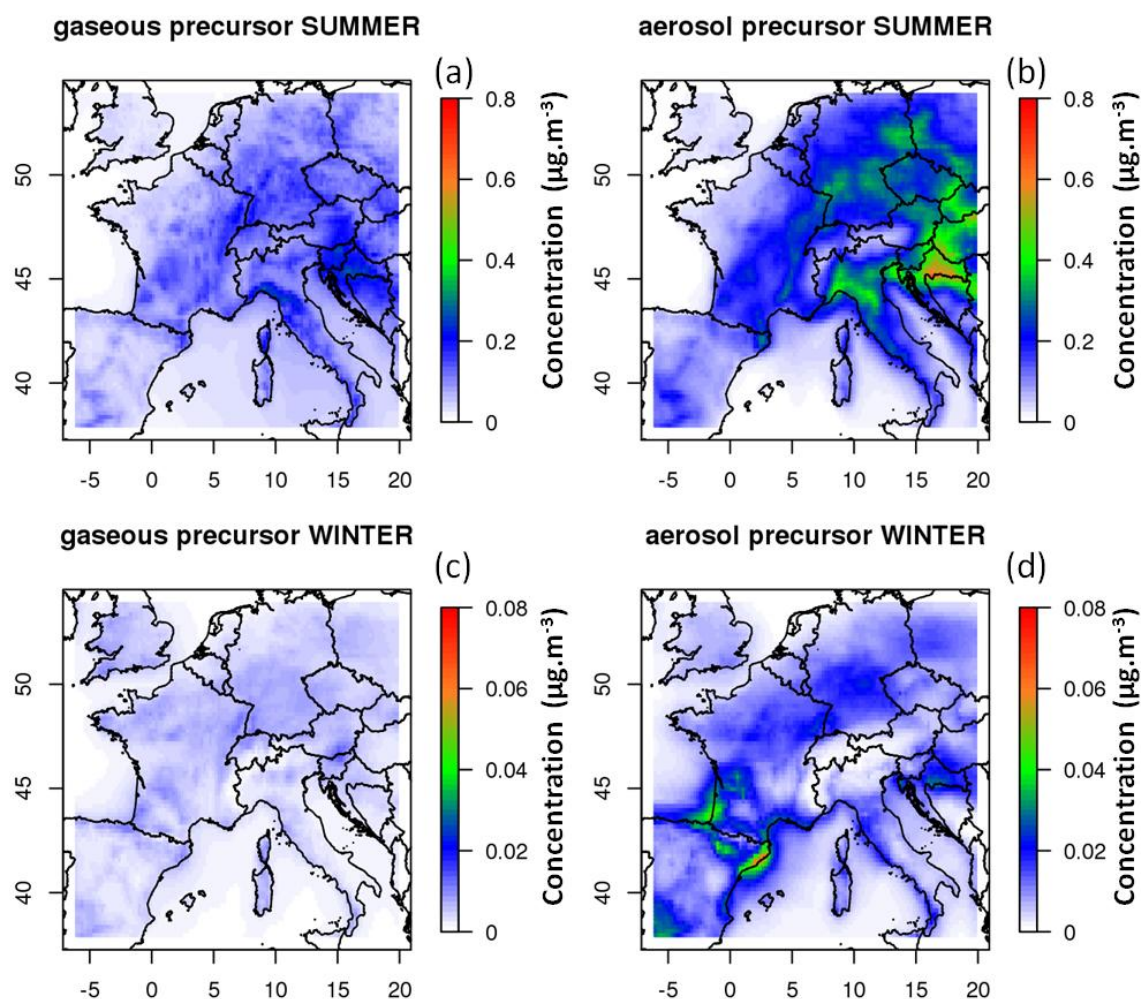


Figure III-13 – Concentrations moyennes gazeuses (colonne de gauche) et particulaires (à droite) des SVOC biogéniques hydrophiles pour la période estivale (a et b) et pour la période hivernale (c et d) simulées en configuration de référence.

III / 5. Robustesse des approches et constantes de Henry

Afin d'évaluer la robustesse de chaque approche, nous avons conduit des tests de sensibilité à la solubilité des espèces modèles contribuant à la formation des oligomères, car ce paramètre est hautement discutable dans les CTM, et les approches d'oligomérisation s'appuient fortement dessus.

Si l'on considère uniquement les composés hydrophiles issus de l'oxydation des terpènes, BiA0D est avec BiA1D l'un des composés les plus abondants (cf. Figure III-2). Cependant, BiA0D étant la seule espèce commune aux deux approches qui forment des oligomères, seule la solubilité de cette espèce est évaluée. De plus, le partage de BiA1D étant majoritairement déjà présent dans la phase condensée du fait de sa grande solubilité, une augmentation de sa constante de Henry n'affecterait pas de manière significative les concentrations d'AOS.

L'espèce modèle BiA0D regroupe 11 produits d'oxydations des terpènes couvrant une très large gamme de constantes de Henry, comme le montre le Tableau III-2 qui regroupe tous les produits d'oxydation avec leurs K_H estimées à l'aide de GROHME. En effet, cette variabilité s'étend sur 7

ordres de grandeur. De plus, quelle que soit l'approche par contribution de groupe sélectionnée, il est reconnu que les incertitudes sur l'estimation des K_H augmentent avec la solubilité (Raventos-Duran et al., 2010).

Tableau III-2 – Constantes de Henry associées aux 11 produits inclus dans l'espèce modèle BiAOD.

Produits d'oxydation inclus dans BiAOD	Constante de Henry (M.atm ⁻¹)
2-hydroxy-3-isopropyl-6-methyl-cyclohexane	56
Hydroxypinaketone	$4.7 \cdot 10^3$
Pinonaldehyde	$4.97 \cdot 10^4$
Limononaldehyde	$5.0 \cdot 10^4$
3,7-dimethyl-6-oxo-3-octenal	$5.0 \cdot 10^4$
Norpinonaldéhyde	$8.7 \cdot 10^4$
2-hydroxy-3-isopropyl-hexandial	$1.7 \cdot 10^6$
2-hydroxy-3-iso-propyl-6-oxo-heptanal	$2.5 \cdot 10^6$
Hydroxylimononaldehyde	$1.0 \cdot 10^7$
Hydroxypinonaldehyde	$3.26 \cdot 10^7$
Ketolimononaldehyde	$1.7 \cdot 10^8$

III / 5.1. Influence de la constante de Henry sur le partage des espèces

L'objectif de ces tests est d'évaluer si le choix d'une constante de Henry donnée peut expliquer en partie, limiter ou accentuer les différences quantitatives observées entre les deux approches. Bien entendu, elle ne peut expliquer la distribution spatiale des oligomères qui est dictée par des processus d'évaporation dans KPH et de cinétique dans KIN.

Au vu des résultats présentés précédemment (Figure III-3a), nos tests de sensibilités devront être conduits uniquement au sein de la zone de transition ($10^8 - 10^{11}$ M.atm⁻¹) afin d'observer un effet sur les sorties du modèle. En considérant la gamme de solubilité couverte par les 11 composés que BiAOD représente, et en considérant la forte incertitude associée aux composés de plus grande solubilité, cette gamme de valeur est réaliste pour BiAOD. Nous avons ainsi décidé de comparer la valeur de K_H de référence ($4.97 \cdot 10^4$ M.atm⁻¹) à deux autres valeurs de K_H balayant cette gamme : $4 \cdot 10^8$ et $4 \cdot 10^9$ M.atm⁻¹, qui représentent une modification de 4 et 5 ordres de grandeur par rapport à la valeur par défaut.

Afin de prévoir si ces tests pourront permettre une modification sensible du partage de BiAOD, nous avons calculé le coefficient de partage d'une espèce BiAOD balayant les 3 valeurs de K_H , en fonction du pH, et pour un contenu en eau liquide de 10^{-11} . Nous avons pour cela combiné les équations (III-1) et (III-3). Les résultats sont présentés sur la Figure III-14. La valeur de référence ($K_H = 4.97 \cdot 10^4$ M.atm⁻¹ courbe noire) correspond à la zone {I} de la Figure III-3a et en considérant un pH standard (pH = 6) pour l'aérosol, la fraction particulaire est quasi-nulle. Ici, seule une phase aqueuse acide (pH inférieur à 4) peut aboutir à une formation importante d'oligomères. En augmentant la valeur de K_H à $4 \cdot 10^8$ puis $4 \cdot 10^9$ M.atm⁻¹ (zone de transition {II} Figure III-3a) la fraction particulaire de BiAOD devient

importante même pour des valeurs de pH moins acides. Ainsi, dans des conditions dites standards (pH = 6) le coefficient de partage de BiAOD est respectivement de 10% et 52% si l'espèce prend ces deux valeurs élevées de K_H . Si l'on considère maintenant un pH de 5, le coefficient de partage atteint 48% et 90% respectivement en faveur de la phase aérosol. Il est important de rappeler que tous ces calculs ont été effectués avec un contenu en eau liquide de 10^{-11} et qu'avec ces deux valeurs de K_H , le partage entre les phases gaz et aérosol est fortement influencé par le contenu en eau liquide. Ainsi, si le contenu en eau diminue, le coefficient de partage diminue également.

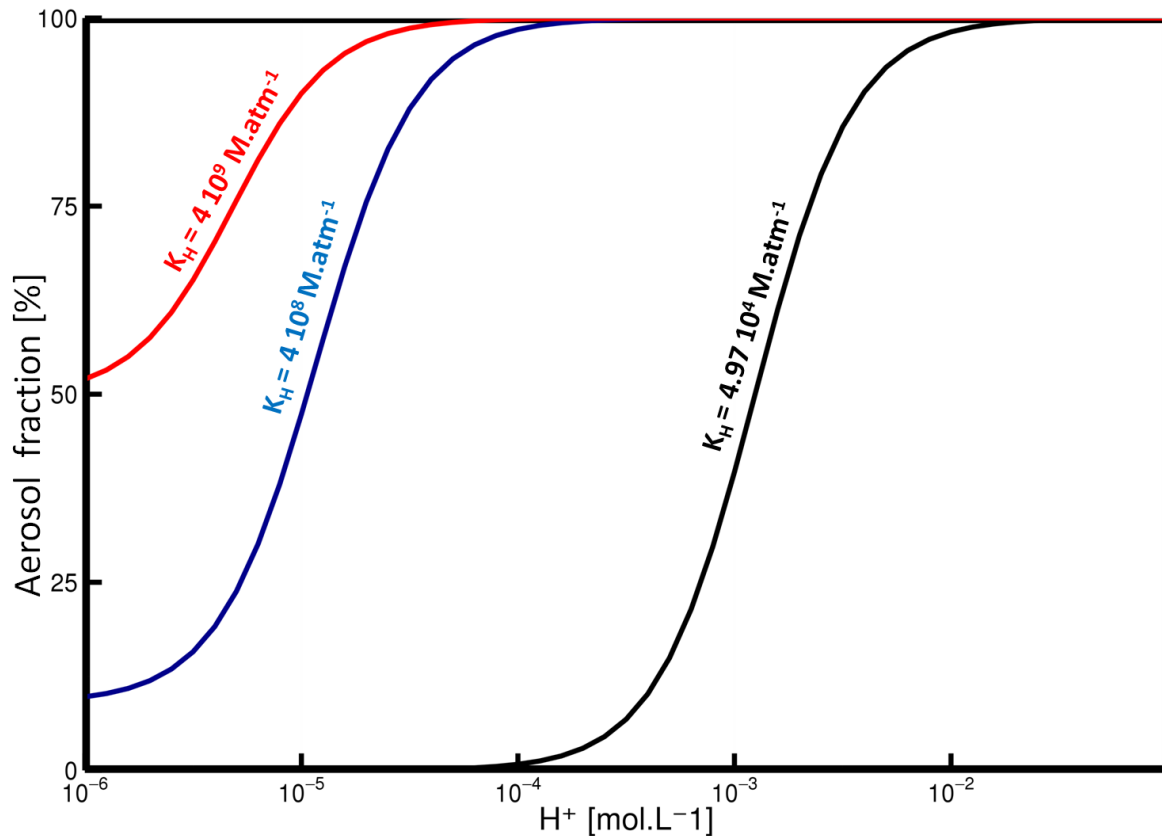


Figure III-14 - Evolution de la fraction particulaire de BiAOD en fonction du pH pour 3 différentes valeurs de K_H ($4.97 \cdot 10^4$; $4 \cdot 10^8$; $4 \cdot 10^9$ $M \cdot atm^{-1}$) et pour un contenu en eau liquide de 10^{-11} .

De tels résultats soulignent que dans cette gamme de valeurs de K_H , la condensation des espèces est conditionnée par un phénomène de seuil où le coefficient de partage peut augmenter très fortement pour de faibles variations environnementales (pH, contenu en eau liquide).

La forte sensibilité de la solubilité de BiAOD à nos 3 valeurs de K_H et au pH de l'aérosol pourra donc permettre d'impacter fortement les résultats de la configuration KPH. Cet impact peut être observé autant dans le sens d'une augmentation que d'une diminution de l'effet de la paramétrisation KPH. En effet, si la valeur de K_H a déjà passé le seuil décrit précédemment, son déplacement vers de plus grandes valeurs n'aura pas d'effet significatif sur l'AOS. En revanche, la simulation de référence présentera des concentrations d'AOS de plus en plus grandes.

III / 5.2. Impact des K_H sur les concentrations simulées d'oligomères

Afin d'évaluer l'influence de la valeur de K_H sur les champs d'AOS (issus des terpènes) pour les deux approches, nous avons effectué des tests de sensibilité sur la période estivale car, nous l'avons vu précédemment, c'est durant cette saison que les concentrations d'oligomères sont les plus importantes. Les résultats de ces tests sont présentés sur la Figure III-15, où les concentrations d'oligomères pour l'approche KIN (à gauche) et l'approche KPH (mode déliquescent au centre ; mode métastable à droite) selon les trois K_H (la valeur de référence et les deux mentionnées dans la section précédente) sont présentés en moyenne sur la période simulée.

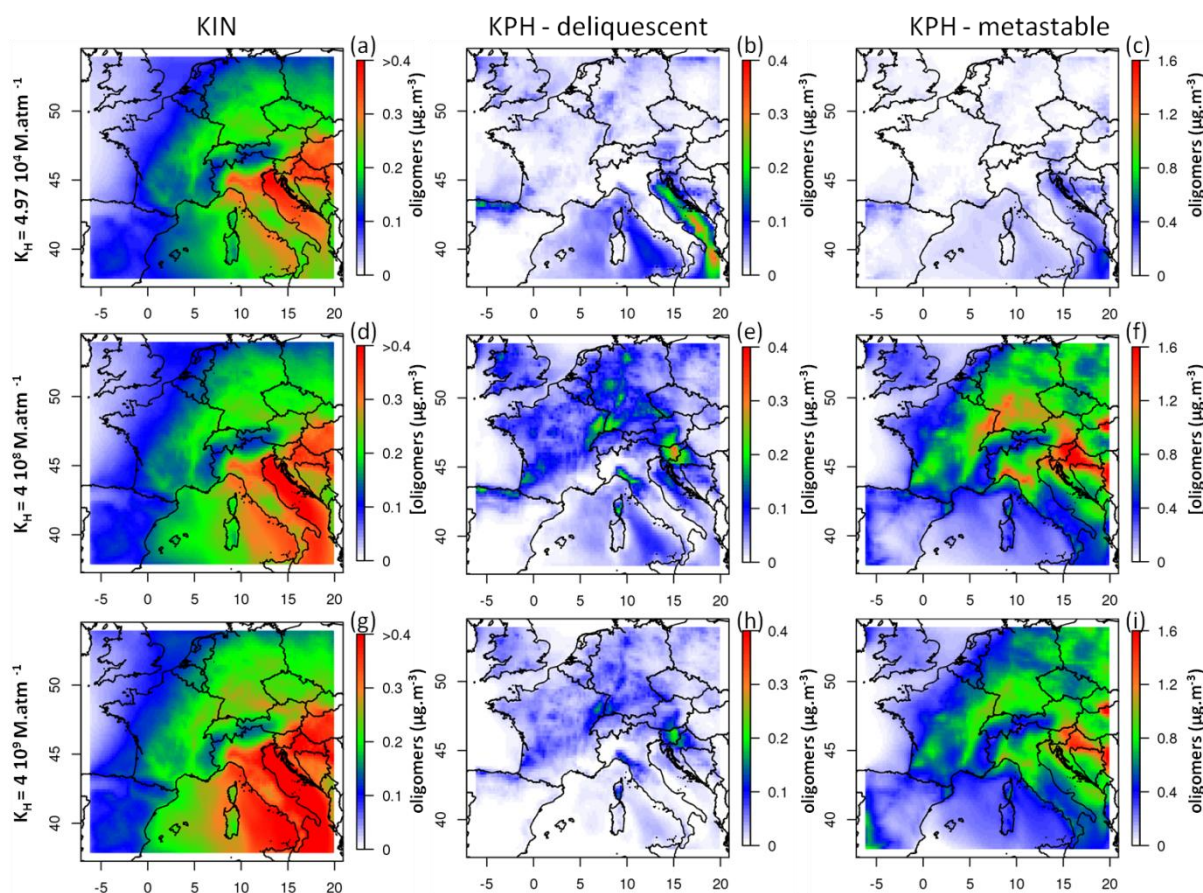


Figure III-15 – Concentrations moyennes d'oligomères issus des terpènes pour les approches KIN (à gauche) et KPH selon les modes déliquescent (au centre) et métastable (à droite) pour trois valeurs de K_H : $4.97 \cdot 10^4 \text{ M.atm}^{-1}$ (a, b et c), $4 \cdot 10^8 \text{ M.atm}^{-1}$ (d, e et f) et $4 \cdot 10^9 \text{ M.atm}^{-1}$ (g, h et i). A noter que l'échelle de la colonne de droite est multipliée par un facteur 4.

Avant de présenter les résultats de la comparaison il est important de préciser que la fraction particulaire de l'espèce modèle (pBiAOD) est négligeable avec la valeur de référence de K_H mais qu'elle croît bien évidemment avec l'augmentation du K_H . Dans l'approche KIN, on observe qu'une augmentation de la valeur de la constante de Henry (a-d-g) induit une augmentation de la concentration moyenne d'oligomères, en raison de la solubilité initiale très faible de BiAOD, qui a été identifié comme un paramètre limitant pour la production cinétique d'ordre 1 d'oligomères en phase condensée. Cependant cette dépendance à la valeur de la constante de Henry n'est pas proportionnelle mais est contrôlé par un seuil de condensation de BiAOD. Ainsi, on voit qu'une

augmentation de près de 4 ordres de grandeurs de K_H ($4.97 \cdot 10^4$ à $4 \cdot 10^8 \text{ M.atm}^{-1}$) entraîne approximativement la même réponse en termes de champs de concentrations d'oligomères ($+0.1$ à $0.2 \mu\text{g.m}^{-3}$ au dessus de l'Italie et de la mer Adriatique) qu'une augmentation d'un ordre de grandeur supplémentaire ($4 \cdot 10^8$ à $4 \cdot 10^9 \text{ M.atm}^{-1}$), ce qui est évidemment également observé pour les concentrations de pBiAOD.

L'interprétation des résultats est plus complexe pour l'approche KPH. Comme mentionné précédemment, la configuration KPH affecte le partage entre les phases gaz et aérosol et la production d'oligomères est le résultat de l'augmentation de la quantité de pBiAOD par le déplacement de K_H selon le pH. Dans un premier temps, si l'on regarde uniquement le mode déliquescent, quand la valeur de K_H est établie à $4 \cdot 10^8 \text{ M.atm}^{-1}$ (e) les concentrations d'oligomères augmentent en moyenne de 0.1 à $0.2 \mu\text{g.m}^{-3}$ sur les zones continentales. Dans un second temps, quand la valeur de K_H est une nouvelle fois augmentée ($4 \cdot 10^9 \text{ M.atm}^{-1} - h$) on observe cette fois une diminution des concentrations d'oligomères comparées à (e). Ce résultat illustre le fait que la différence avec la simulation « sans oligomères » est plus faible quand $K_H = 4 \cdot 10^8 \text{ M.atm}^{-1}$ que quand $K_H = 4 \cdot 10^9 \text{ M.atm}^{-1}$. Toutefois, comme mentionné précédemment, la concentration d'AOS totale ne diminue pas dans la simulation étant donné que les concentrations de pBiAOD augmentent. En termes d'évolution spatiale, les concentrations d'oligomères les plus fortes ne sont pas localisées aux mêmes endroits quand la valeur de K_H varie. Ainsi, en utilisant la valeur de référence de K_H , la plus forte production d'oligomères est observée sur la mer Adriatique et au dessus des zones continentales pour les tests de sensibilité. Ceci s'explique par le fait qu'au dessus de la mer Adriatique le pH de l'aérosol est très acide ($\text{pH}_{\text{moyen}} = 1-2$ sur la période estivale), ce qui favorise alors la dissolution de BiAOD. Dans les tests de sensibilité, la formation d'oligomères ne nécessite pas des valeurs de pH aussi acides. En effet, comme discuté en Figure III-14, si on augmente K_H la dissolution de BiAOD augmente sensiblement dès un pH de 5 ou même plus bas : c'est alors le cas des zones continentales où le pH de l'aérosol déliquescent simulé est proche de 4-5 en moyenne.

Pour ce qui est de l'approche avec un aérosol métastable, l'augmentation des concentrations d'oligomères avec K_H est beaucoup plus notable (l'échelle des concentrations associée à ce mode est multiplié par 4 par rapport à l'approche KIN et à l'approche KPH-déliquescent). En effet, contrairement au mode déliquescent où l'évaporation est contrainte par la présence d'un aérosol sec en journée en zone continentale, le mode métastable revient à ne considérer que la dépendance envers le pH puisque l'aérosol est toujours humide. Avec l'augmentation de K_H , le seuil de concentration en H^+ nécessaire pour forcer le passage de BiAOD en phase condensée s'abaisse. Ainsi même si le pH de l'aérosol est peu acide (autour de 4-5 en moyenne) en journée cela permet de déplacer fortement l'équilibre de BiAOD vers la phase particulaire. De la même façon que pour le mode déliquescent, quand la solubilité du précurseur gazeux devient trop importante (3^{ème} cas de figure - i) les champs de concentration des oligomères diminuent car le partage n'est plus sensible à l'augmentation de K_H . En revanche la concentration d'AOS totale (oligomères inclus) de cette simulation est plus grande que dans les précédentes. En termes spatiaux, la formation d'oligomères proposées par les deux approches reste très différente : avec l'approche KPH-déliquescent les concentrations les plus fortes sont produites à proximité immédiate des sources tandis que l'oligomère produit avec une approche cinétique est transporté dans les panaches oxydés et forme un panache diffus jusque dans les zones éloignées. Il est intéressant de voir que la configuration

métastable, bien que produisant des résultats très différents de KIN, permet tout de même de générer un panache continental large sur des zones que le mode déliquescent n'affecte pas.

III / 6. Les éléments clés de l'oligomérisation dans les modèles 3D

Au vu des concentrations d'oligomères simulées par le modèle CHIMERE à partir des différentes approches, plusieurs points sont à discuter.

1. Le rôle de K_H . Les concentrations d'oligomères dans les deux approches sont très sensibles à la valeur de K_H . Or ce paramètre est représentatif d'un mélange complexe de précurseurs d'AOS et ne peut pas restituer entièrement la variabilité de la constante de partage gaz/particule de tous ces composés dans le temps et l'espace. Il est intéressant de voir qu'allouer une valeur de K_H très forte par défaut permet de mener à un transfert immédiat des espèces organiques vers la phase condensée et ainsi de créer de fortes concentrations d'aérosols organiques dans les panaches continentaux, ce qui pourrait se substituer à la formation d'oligomères (qui nécessite l'ajout de réactions chimiques) et ainsi réduire la taille des schémas chimiques dans les modèles 3D tout en restituant artificiellement le phénomène de formation d'oligomères pour un précurseur donné. Toutefois ce choix peut empêcher la restitution de la temporalité de formation de l'aérosol organique (et donc de sa localisation), ce qui apparaît ici comme la plus grande différence entre les approches KIN et KPH. C'est certainement un élément clé pour le transport à longue-distance des aérosols organiques. Il apparaît donc indispensable de contraindre au mieux l'estimation des constantes de Henry pour restituer le plus fidèlement possible la formation des oligomères.
2. Evolution des approches. Pour ce qui est de la paramétrisation KIN, une voie d'amélioration serait de pouvoir distinguer les effets des différents précurseurs, et d'attribuer à chacun une constante cinétique différente afin de pouvoir restituer la spéciation des impacts, et une meilleure évolution spatio-temporelle de la formation d'oligomères. Le problème est tout autre avec l'approche KPH. En effet, seule une voie réactionnelle d'oligomérisation est ici représentée et les principales limites de cette voie réactionnelle semblent indépendantes de la paramétrisation mais plutôt dépendante de la simulation de l'état de l'aérosol dans CHIMERE par ISORROPIA (déliquescent ou métastable, pH de sa phase aqueuse).
3. Réversibilité. Les deux approches s'opposent sur le réalisme de la réversibilité partielle, totale ou nulle du processus d'oligomérisation. C'est pourtant un point déterminant pour la représentation spatio-temporelle des concentrations d'oligomères comme nous l'ont montré nos tests. Selon une étude récente de Wang et al. (2010), les réactions hétérogènes sur des particules de tailles nanométriques conduisant à la formation d'oligomères pourraient être au moins partiellement irréversibles, du fait de leur persistance dans la phase particulaire lors de l'évaporation de l'eau, en raison de leur faible volatilité et de leur haut poids moléculaire (Ervens et al., 2011 ; Liu et al., 2012). Cette dernière hypothèse est supportée par les travaux de Hall and Johnston (2012a) qui ont étudié la stabilité thermique des AOS dont au moins 50% était passé sous forme d'oligomères à partir de l'ozonolyse de l' α -pinène : les auteurs concluent qu'à température ambiante, les oligomères formés devraient

être non volatils d'après leur structure moléculaire. Ces observations ne peuvent être reproduites avec l'approche KPH-déliquescent. En effet, la formation virtuelle des oligomères (pas de nouvelle espèce produite) par modification de la constante de partage gaz/particule est nulle après chaque cycle d'évaporation de l'eau de l'aérosol. En tenant compte des derniers résultats expérimentaux mentionnés ci-dessus, une potentielle amélioration de cette approche pourrait être l'addition d'une réaction de piégeage des composés organiques en phase particulaire, équivalente à celle de l'approche KIN. En effet, il est maintenant reconnu que les composés organiques peuvent subir des réactions chimiques au sein de la phase particulaire via des mécanismes chimiques oxydatifs ou non-oxydatifs qui mènent à la formation de composés semi-volatils et non-volatils en fonction de leur poids moléculaire (Kroll and Seinfeld, 2008 ; Kroll et al., 2009). De plus, à travers des expériences de laboratoire récentes conduites sur l'ozonolyse de l' α -pinène, la formation d'oligomères serait contrôlée par un piégeage chimique plutôt que par le partage d'un monomère entre les deux phases (Hall and Johnson, 2012b). Néanmoins, ce piégeage étant observé dès les premières secondes (Heaton et al., 2007 ; Hall and Johnson, 2012b) il apparaît plus pertinent de représenter une première étape très rapide dans les modèles 3D en modifiant directement le partage des monomères afin de rendre compte de la formation rapide d'oligomères, avant de les stabiliser sur des temps plus longs. L'approche KIN ne permet pas cette distinction en 2 étapes.

Au vu de tous ces éléments l'approche KPH considérant un état métastable pour les aérosols semble être la paramétrisation la plus adéquate pour représenter la formation d'oligomères à partir des terpènes, en considérant à la fois un piégeage rapide, une réversibilité partielle ainsi qu'un transport longue-distance permis par le retardement de l'évaporation des oligomères formés. Cependant, même si considérer l'état métastable apparaît comme un choix évident, la détermination de l'état de l'aérosol est loin d'être aisée (Fountoukis et al., 2009). En effet, Moya et al. (2002) ont montré qu'en considérant un aérosol métastable pour les particules submicroniques (où la matière organique est majoritairement présente) cela menait, quand l'humidité relative était inférieure à 60%, à de larges erreurs sur les concentrations des espèces inorganiques qui déterminent indirectement le pH de l'aérosol et donc la formation des oligomères. Les auteurs soulignent qu'il est indispensable de considérer un aérosol déliquescent pour de faibles humidités relatives. Bien que le modèle ISORROPIA ne le permette pas pour le moment, il serait intéressant de considérer les deux voies d'évolution, à savoir que lorsque l'humidité relative est basse une partie des oligomères serait évaporée avec l'eau (caractéristique de l'aérosol déliquescent) tandis que l'autre fraction subirait une décroissance graduelle caractéristique de l'aérosol métastable.

4. L'isoprène. La paramétrisation de l'isoprène dans le modèle CHIMERE semble inappropriée actuellement pour simuler la formation d'oligomères, en raison notamment de son unique étape d'oxydation. Un travail de mise à jour est indispensable car l'isoprène est un important précurseur d'AOS via notamment ses produits de première génération, la méthacroléine (MACR) et la méthyle vinyle cétone (MVK) (Pandis et al., 1991). Durant des études expérimentales, ces produits ont été identifiés comme d'importants précurseurs d'oligomères en phase condensée (El Haddad et al., 2009 ; Liu et al., 2012 ; Renard et al.,

2013). Renard et al. (2015) notamment, ont étudié la formation d'oligomères dans un photo-réacteur à partir de l'oxydation par le radical OH de la MVK. Cette étude révèle que la prise en compte d'une constante cinétique de premier ordre pour représenter la formation d'oligomères pourrait être inappropriée. En effet, les auteurs soulignent que l'oxydation de la MKV par OH (dans la phase condensée de l'aérosol déliquescent) est gouvernée par une compétition cinétique entre la fonctionnalisation et l'oligomérisation, qui dépend de la concentration initiale du précurseur. En se basant sur les expériences de laboratoires de Renard et al. (2015), Ervens et al. (2014) ont développé un mécanisme chimique pour représenter l'oligomérisation à partir de la MVK et de la MACR au sein de l'aérosol déliquescent. En utilisant un modèle de boîte multiphasique, ils montrent que la dissolution de l'oxygène en phase aqueuse pourrait affecter significativement la formation d'oligomères. L'oligomérisation des produits d'oxydation de l'isoprène est donc constitué d'un processus multiphasique complexe où une approche cinétique en phase aqueuse semble être appropriée pour représenter la formation d'oligomères, mais en affectant une constante cinétique de second ordre à l'oxydation des produits de première génération par le radical OH en phase aqueuse. Pour faire le parallèle avec l'étape initiale rapide mentionnée plus haut, Renard et al. (2013) soulignent également la formation extrêmement rapide et importante des oligomères à partir de l'oxydation de la MVK par le radical OH. Malheureusement, il est plus difficile ici d'envisager l'adaptation d'une approche similaire à l'approche KPH étant donné que cette formation rapide est contrôlée non pas par le pH de l'aérosol mais par les concentrations du radical OH en phase aqueuse. Il apparaît donc indispensable de mener des études supplémentaires sur la réactivité en phase aqueuse de la MVK et de la MACR pour rendre compte de l'oligomérisation à partir de l'isoprène dans les modèles 3D.

IV - Développement d'un module de production d'AOS à partir de COV lourds

Ce chapitre présente le développement d'une paramétrisation nouvelle permettant de représenter l'oxydation gazeuse de composés organiques primaires ainsi que la formation d'AOS issue de cette oxydation, quelles que soient les concentrations de NO_x rencontrées.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, le nombre de produits et d'équilibres de phase nécessaires pour représenter l'oxydation progressive des composés organiques est trop important pour que le devenir des espèces soit résolu numériquement dans les CTM. A titre de comparaison, à l'heure actuelle le module d'AOS de CHIMERE ne comporte qu'une vingtaine de réactions dans sa version la plus complexe. L'objectif est donc ici de développer des schémas chimiques comprenant quelques dizaines de produits et de réactions au maximum, pour un nombre restreint de précurseurs d'intérêt et pour différents régimes de NO_x.

- Nous avons ici choisi d'optimiser cette paramétrisation **sur la base de simulations explicites** et déterministes de la formation d'AOS pour un jeu de précurseurs sélectionnés, et menées sous des conditions représentatives de l'atmosphère. Dans ces simulations, **l'oxydation multi-générationnelle** de précurseurs carbonés est considérée. Elle démarre par l'oxydation des précurseurs par les différents oxydants atmosphériques (OH, O₃, NO₃) et se poursuit au travers de l'oxydation des produits de réaction, comme schématisé sur la Figure IV-1, jusqu'à leur transformation en CO et CO₂.

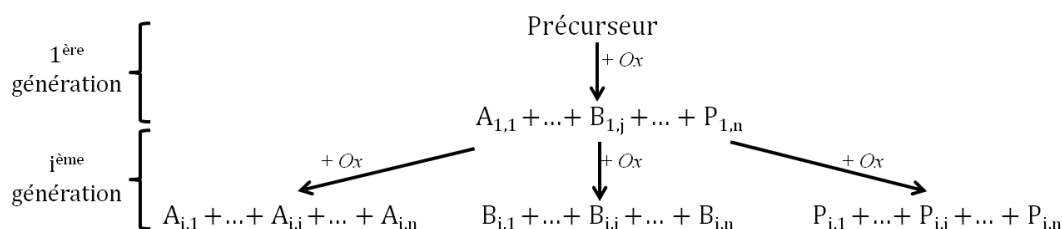


Figure IV-1- Schéma d'oxydation d'un précurseur donné aboutissant à la formation de n produits qui peuvent à leur tour être oxydés selon n étapes d'oxydations.

- Nous avons fait le choix d'optimiser les coefficients stœchiométriques et les pressions de vapeur saturante des produits formés **en nous basant sur la masse finale d'aérosols organiques** (primaires et secondaires) qui a été simulée à l'aide des schémas explicites. Tous les autres paramètres influençant également les rendements d'AO (température, constantes cinétiques, concentration en aérosols organiques préexistants...) sont également discutés par la suite.
- L'approche développée ici est similaire à celle adoptée dans le modèle à deux produits d'Odum qui considère la formation d'AOS à partir de deux produits formés au cours d'une unique étape d'oxydation. Toutefois, pour chaque précurseur et chaque régime de NO_x, des tests de sensibilités seront effectués afin d'étudier **l'influence du nombre de produits**

d'oxydation et de générations nécessaires pour reproduire l'évolution temporelle de la formation d'AOS.

Ce chapitre s'articule autour de quatre sections. La première d'entre elles est dédiée à la sélection d'un groupe d'espèces permettant de représenter au mieux les composés organiques primaires lourds émis dans la phase gazeuse. La seconde section présente les simulations explicites (scénarios-type) sur lesquelles nous basons le développement de notre schéma chimique réduit. La section suivante présente les paramètres (coefficients et volatilité) retenues par la méthode itérative pour l'élaboration du module chimique réduit. Enfin, la dernière section présente la comparaison de nos résultats aux autres approches existantes.

IV / 1. Les émissions : identification des précurseurs à simuler

IV / 1.1. Identification des espèces émises

La première étape du développement de cette nouvelle paramétrisation a consisté à sélectionner les précurseurs modèles qui devaient permettre de représenter au mieux la distribution des volatilités des espèces à l'émission, telle que renseignée par les études de Shrivastava et al. (2006) et Robinson et al. (2007) pour les émissions urbaines. Nous nous sommes appuyés pour cela sur plusieurs études expérimentales ayant rapporté la potentielle formation de grandes quantités d'AOS à partir de l'oxydation d'alcane de haut poids moléculaire (Lim and Ziemann, 2009; Presto et al., 2010). Les alcanes sont des composés d'origine essentiellement anthropique, ils représentent en moyenne 40% des émissions de composés organiques en zone urbaine toutes activités confondues (Calvert et al., 2008). Enfin, les alcanes sont présents aussi bien dans les huiles lubrifiantes que dans l'essence ou le diesel (Schauer et al., 1999; Brandenberger et al., 2005; Caravaggio et al., 2007) et sont donc fortement représentatifs des émissions du trafic routier. Pour l'ensemble de ces raisons, nous avons décidé de retenir la famille des n-alcane pour notre étude.

La seconde étape a consisté à sélectionner les espèces modèles émises et leur nombre afin de couvrir sans trop de redondance la gamme des émissions considérées dans la distribution de Robinson et al. (2007). En termes de taille des espèces considérées, la littérature indique que la longueur de la chaîne carbonée varie au sein d'un même carburant, tout en lui étant spécifique. Pour ce qui concerne le diesel par exemple, la longueur de chaîne des alcanes constitutifs s'étend de 10 à 26 atomes de carbones (Calvert et al., 2008), couvrant ainsi une large gamme des volatilités atmosphériques possibles. Afin de limiter raisonnablement la taille du module développé tout en balayant la distribution de volatilité (ou de concentration saturante) fournie par Robinson et al. (2007), nous avons retenu 5 précurseurs: le dodécane ($C_{12}H_{26}$), l'hexadécane ($C_{16}H_{34}$), l'eicosane ($C_{20}H_{42}$), le tetracosane ($C_{24}H_{50}$) et l'octacosane ($C_{28}H_{58}$). Ensemble, ils couvrent une très grande gamme de concentrations saturantes, comme il est montré dans le Tableau IV-1 (pressions de vapeur et concentrations saturantes des alcanes retenus).

Pour ce qui concerne les $P_{vap,sat}$, nous nous sommes appuyés, lorsque les données expérimentales étaient manquantes, sur les travaux de Nannoolal et al. (2008) qui présentent une méthode de

structure-réactivité permettant d'estimer les pressions de vapeur saturantes de composés organiques d'intérêt. Afin de valider leur approche, ils ont confronté leur méthode aux données expérimentales disponibles dans la littérature pour la famille des n-alcanes (allant du C₂ – l'éthane au C₂₀ – l'eicosane) et pour des températures allant de 125 à 1000 K. Toutefois il est important de noter, pour les alcanes allant du C₁₂ au C₂₀, qu'aucune mesure n'a été effectuée en dessous de 350 K. Cette comparaison souligne une forte corrélation entre les données expérimentales et les données calculées. De plus cette méthode est considérée comme l'une des plus pertinentes pour estimer les pressions de vapeur saturante des composés organiques dits semi-volatils (Barley and McFiggans, 2010 ; Valorso et al., 2011) qui sont des espèces précurseurs d'AOS. C'est pourquoi nous avons retenu cette méthode pour estimer les pressions de vapeur saturante de nos précurseurs à 298K, aucune donnée n'étant disponible pour le dodécane, l'hexadécane et l'eicosane à cette température. Les concentrations saturantes ont quant à elles été calculées selon la théorie du modèle de Pankow qui découle de la loi de Raoult.

Tableau IV-1– Pression de vapeur et concentration saturantes à 298K des espèces modèles retenues. ¹ (Chickos and Acree, 2003)

Espèces modèles	Pression de vapeur saturante (atm à 298K)	C* (µg.m ⁻³ à 298K)	¹ Enthalpie de vaporisation (kJ.mol ⁻¹)
Dodécane	10 ^{-3,6}	1,3.10 ⁶	62
Hexadécane	10 ^{-5,3}	5,1.10 ⁴	82
Eicosane	10 ^{-6,9}	1,3.10 ³	102
Tetracosane	10 ^{-8,6}	2,6.10 ¹	127
Octacosane	10 ^{-10,3}	5,1.10 ⁻¹	151

La Figure IV-2 présente la distribution des émissions de COV par classe de volatilité établie par Robinson et al. (2007), et la manière dont nous avons distribué nos 5 espèces modèles sur ces classes. Nous avons choisi de distribuer – dans la mesure du possible – les espèces sur 2 classes de volatilité, afin de minimiser le nombre de précurseurs et d'aboutir à une paramétrisation de taille raisonnable pour les CTM. Nos précurseurs ont été distribués de manière à ce que leurs pressions de vapeur saturante soient au maximum représentatives de la volatilité des classes de la distribution de Robinson. Les résultats sont les suivants (cf. Figure IV-2):

- Nous avons choisi de limiter le dodécane C₁₂ à la classe de plus forte volatilité (le « bin » correspondant à C* = 10⁶ µg.m⁻³), car cette classe contribue déjà à elle seul à un tiers des émissions totales. De ce fait, il est le seul composé affecté à une seule classe de concentration saturante.
- D'après la distribution de Robinson, le troisième bin de volatilité (C* = 10⁴ µg.m⁻³) est à la fois composé de composés organiques dits « de volatilité intermédiaire » et « semi-volatils ». Nous avons donc choisi de partager les émissions de cette classe entre nos composés modèle C₁₆ et C₂₀, qui peuvent être respectivement considérés comme des IVOCs et SVOCs. Ces composés sont également émis sur les deux bins de volatilité qui encadrent cette frontière.
- Le C₂₄ a pu être distribué sur les deux bins suivants. En revanche, le C₂₈ a été retenu pour les 3 derniers ordres de grandeur de volatilité du diagramme de Robinson, car sa faible volatilité lui permet de représenter également la dernière classe (C* = 10⁻² µg.m⁻³) qui correspond à des composés partiellement ou totalement émis en phase aérosol. L'ajout d'un 6^{ème} COSV n'apparaissait donc pas pertinent ici.

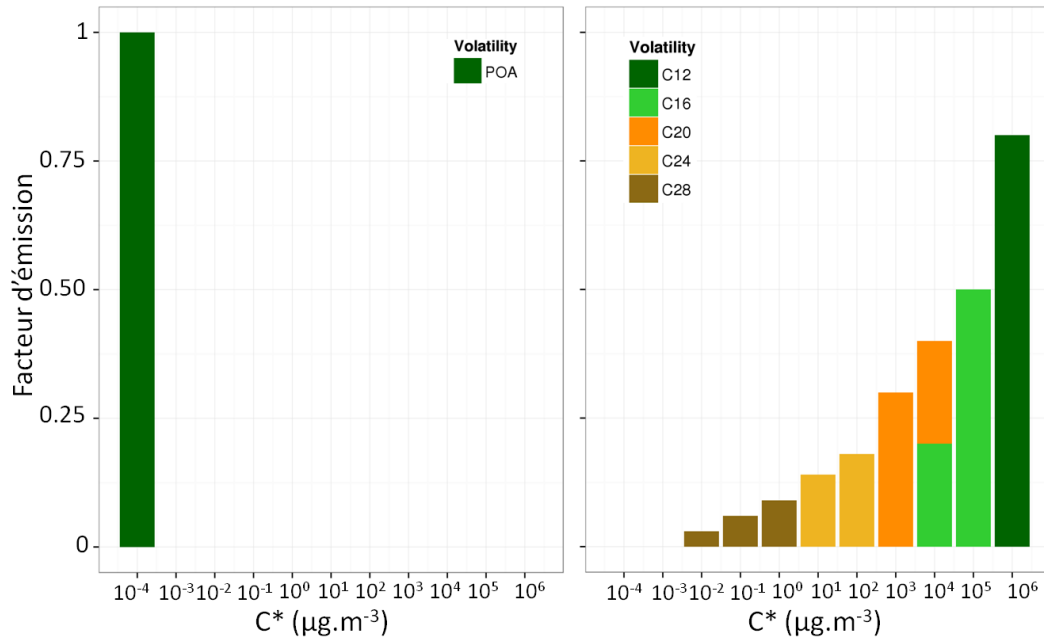


Figure IV-2– (a) Distribution des émissions de Robinson et al., (2007) – (b) Redistribution des émissions selon nos 5 espèces modèles.

IV / 1.2. Exploration de la distribution gaz/particule à l'émission

La distribution des espèces primaires et secondaires entre les phases gaz et particulaire lors de leur rejet dans l'atmosphère dépend de la température et de la concentration en aérosols organiques préexistants. C'est pourquoi nous avons étudié la distribution après émission de nos espèces émises, pour différentes températures et différentes concentrations d'aérosols organiques préexistants. La Figure IV-3 présente l'évolution du coefficient de partage (exprimé en %) dans la phase particulaire (cf. équation III.4) en fonction de la concentration d'aérosols organiques (10^{-2} à 10^5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) pour le C_{12} , le C_{16} , le C_{20} , le C_{24} et le C_{28} et pour 2 températures différentes (278 et 298K) étant donné que la température influence fortement la distribution des espèces entre les phases gazeuse et condensée. Les pressions de vapeur saturantes à 278 K ont été calculées à partir de la relation de Clausius Clapeyron :

$$P_{(278K)}^{vap,i} = P_{(298K)}^{vap,i} \cdot e^{\left[\frac{\Delta H^{vap,i}}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{278}\right)\right]} \quad (\text{IV-1})$$

Avec $\Delta H^{vap,i}$, l'enthalpie de vaporisation de l'espèce i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) et R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). La dépendance en température de l'enthalpie de vaporisation étant négligeable sur de faibles variations de températures, celle-ci n'a pas été prise en compte (Chickos and Hanshaw, 2004). Les enthalpies de vaporisation sont issues de la littérature (Chickos and Acree, 2003) et présentées dans le Tableau IV-1. Quelle que soit la température considérée, on constate que seules les espèces faiblement volatils (C_{24} et C_{28}) sont émises directement sous forme particulaire dans des conditions de C_{OA} représentatives des conditions atmosphériques ($10^{-2} \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} < C_{OA} < 10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). En effet si l'on considère une température de 298K et une C_{OA} de $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, la fraction du précurseur présent en phase condensée est de 3.7% et 66.1% respectivement pour le C_{24} et le C_{28} . A une température de

278K cette dernière augmente fortement, jusqu'à 58.2% et 99.3% respectivement pour le C_{24} et le C_{28} . On note néanmoins que notre composé en C_{20} peut également être émis partiellement sous forme particulaire mais dans une moindre mesure : sa fraction est au maximum égale à 12.2% en considérant une température de 278K et une C_{OA} de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$. Dans les conditions atmosphériques les deux autres précurseurs contribuent uniquement à la formation d'AOS, et ce quelle que soit la température considérée dans cette gamme.

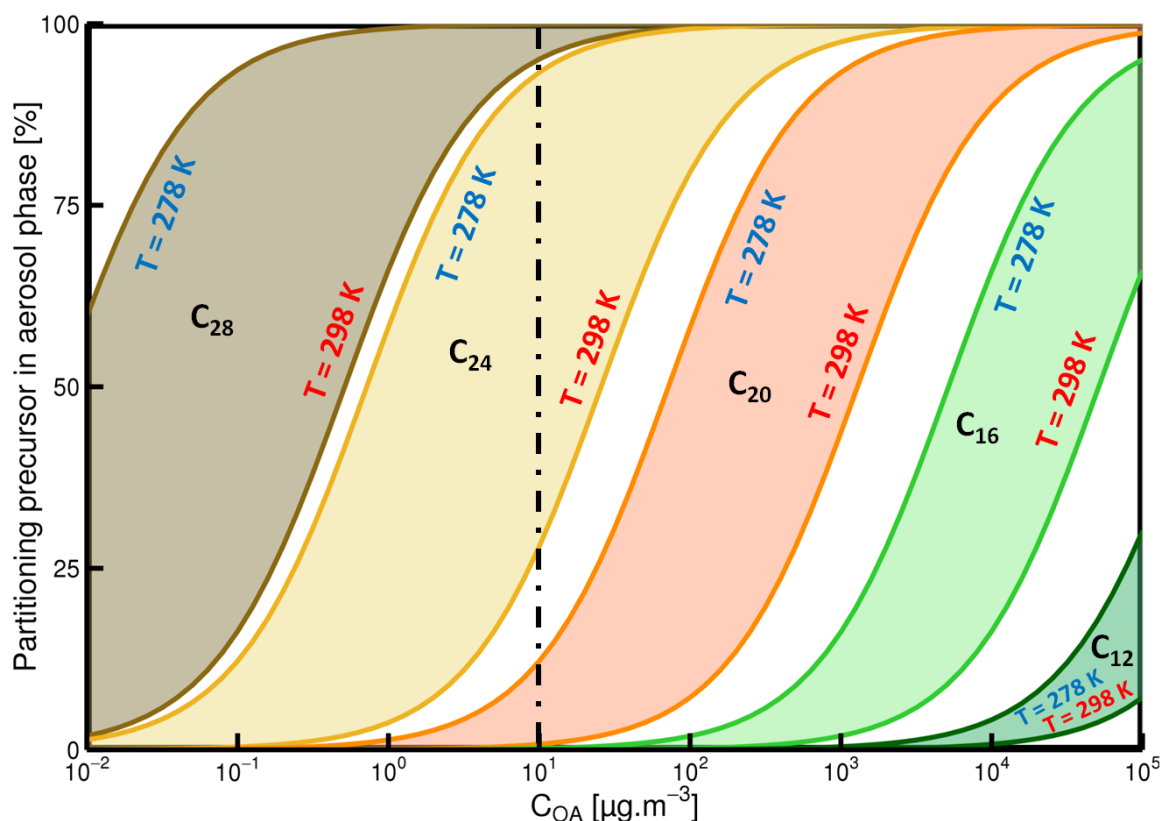


Figure IV-3 - Evolution du coefficient de partage en phase aérosol (%) en fonction de la concentration en aérosol organique pour deux températures et pour les 5 précurseurs choisis. Le trait en pointillé délimite deux zones : à gauche des conditions semblables aux conditions atmosphériques, à droite des conditions plus représentatives des chambres de simulation atmosphérique.

IV / 2. Les scénarios du modèle de boîte

IV / 2.1. Constantes cinétiques des précurseurs testés dans les scénarios

En introduction de ce chapitre nous avons vu que le modèle GECKO-A considère l'oxydation des précurseurs par les trois principaux oxydants atmosphériques (OH , O_3 et NO_3). Mais ayant sélectionné la famille des n-alcanes, seule l'oxydation vis-à-vis du radical OH est pertinente. Les alcanes ne sont en effet pas oxydés par le radical O_3 (absence d'insaturation) et leur temps de vie vis-à-vis du radical NO_3 est très supérieur à celui qu'ils ont par réaction avec OH . Par exemple on peut considérer le temps de vie de l'octane vis-à-vis de l'oxydation par OH qui est de 1.3 jours, contre 240 jours par réaction avec le radical NO_3 (Atkinson et al., 2000). Dans le modèle, la constante cinétique

d'oxydation de chaque précurseur par le radical OH est issue de la littérature ou estimée avec la relation structure-réactivité de Kwok et Atkinson (1995). Le Tableau IV-2 donne les valeurs des constantes cinétiques considérées et retenues pour notre schéma.

Tableau IV-2 – Constantes cinétiques utilisées pour représenter l'oxydation du précurseur par le radical OH lors de la première génération d'oxydation (^a Atkinson and Arrey 2003b; ^b estimé par la SAR de Kwok et Atkinson 1995).

Espèces modèles	k (x10 ⁻¹¹ cm ³ .molec ⁻¹ .s ⁻¹) à 298K
Dodécane	1.32 ^a
Hexadécane	1.96 ^b
Eicosane	2.53 ^b
Tétracosane	3.09 ^b
Octacosane	3.66 ^b

Il est plus difficile d'associer une constante cinétique aux espèces des générations suivantes, d'une part car contrairement à GECKO-A il est nécessaire de regrouper tous les produits d'oxydation au sein d'espèces modèles et d'autre part car toutes les constantes cinétiques des espèces secondaires issues des différentes générations d'oxydation ne sont pas nécessairement référencées dans la littérature. Les produits organiques fonctionnalisés ont des constantes d'oxydation de l'ordre de 10⁻¹¹ cm³.molec⁻¹.s⁻¹ vis-à-vis du radical OH (Atkinson and Arey, 2003b). Les paramétrisations développées dans les modèles 3D à partir du formalisme VBS se basent sur des constantes cinétiques de cet ordre pour représenter le vieillissement photochimique des composés organiques, les valeurs retenues sont le plus souvent 3.10⁻¹¹ cm³.molec⁻¹.s⁻¹ (Robinson et al., 2007) ou 4.10⁻¹¹ cm³.molec⁻¹.s⁻¹ (Shrivastava et al., 2008 ; Murphy and Pandis 2009). Sur ces bases, nous avons décidé de retenir pour notre étude une valeur de l'ordre de grandeur 10⁻¹¹ cm³.molec⁻¹.s⁻¹ pour toutes les espèces des n générations de notre paramétrisation. Ces valeurs étant la meilleure hypothèse que l'on peut faire *a priori*, nous avons ensuite réalisé des tests de sensibilité à la valeur de la constante cinétique en lui affectant les valeurs 1.10⁻¹¹ - 2.10⁻¹¹ - 3.10⁻¹¹ - 4.10⁻¹¹ et 5.10⁻¹¹ cm³.molec⁻¹.s⁻¹, ce qui permet d'encadrer les propositions de la littérature.

IV / 2.2. Nombre et nature des scénarios du modèle explicite

Afin de définir les paramètres ajustables de notre paramétrisation et générer les schémas chimiques réduits des 5 précurseurs mentionnés précédemment, nous avons exploité des résultats de simulations déterministes et explicites de la formation des AOS menées avec l'outil GECKO-A couplé à un modèle d'équilibres de phases. Les détails conceptuels et techniques des simulations sur lesquelles s'appuie notre schéma réduit sont présentés ci-dessous.

a. Nature des scénarios

Le principal objectif des simulations de boîte est de réaliser des scénarios d'étude de la formation d'AOS à partir d'un précurseur carboné donné, dans des conditions d'oxydation représentatives de l'atmosphère et pour différentes situations de concentration de NOx. Pour cela, le scénario considère la chimie inorganique (HOx, NOx, Ox), ainsi que la chimie du monoxyde de carbone (CO), du méthane

(CH₄) et des hydrocarbures, qui sont les principaux puits et espèces responsables des cycles d'inter-conversion des radicaux HOx (OH et HO₂). La formation d'AOS est simulée dans des conditions environnementales fixées en température (298K), en rayonnement solaire (angle zénithal = 50°), en humidité relative (70%), en concentration d'AO (C_{OA}) et de NOx. Afin de couvrir les concentrations atmosphériques généralement observées, trois valeurs de C_{OA} ont été retenues : 0.1, 1 et 10 µg.m⁻³. La concentration initiale choisie pour le précurseur (10pptC soit environ 6.10⁻³ µg.m⁻³) est faible de manière à ne pas modifier significativement la quantité d'AO total. Différents scénarios environnementaux ont été construits afin de simuler des conditions de régime fort-NOx (10 ppb) et bas-NOx (0.1 ppb). Le Tableau IV-3 présente les conditions de simulations dans lesquelles la formation d'AO à partir de l'oxydation des différents précurseurs par le radical OH a été simulée.

Tableau IV-3 – Valeurs des conditions environnementales fixées au cours des simulations

Conditions de simulations	
Température	298 K
Humidité Relative	70 %
Angle zénithal	50 ° (rayonnement naturel)
O ₃	40 ppb
NOx	0.1 - 10 ppb
CO	120 ppb
CH ₄	1750 ppb
C _{OA}	0.1 - 1 - 10 µg.m ⁻³

b. Evaluation des la représentativité des scénarios

Les teneurs en HOx dans les différents environnements simulés par le modèle de boîte ont été évaluées par confrontation à des mesures de terrain. La Figure IV-4 présente la relation entre teneurs en NOx et concentrations stationnaires en radicaux HO₂ (a) et OH (b) au sein des scénarios modélisés (chaque point rouge correspond à un scénario).

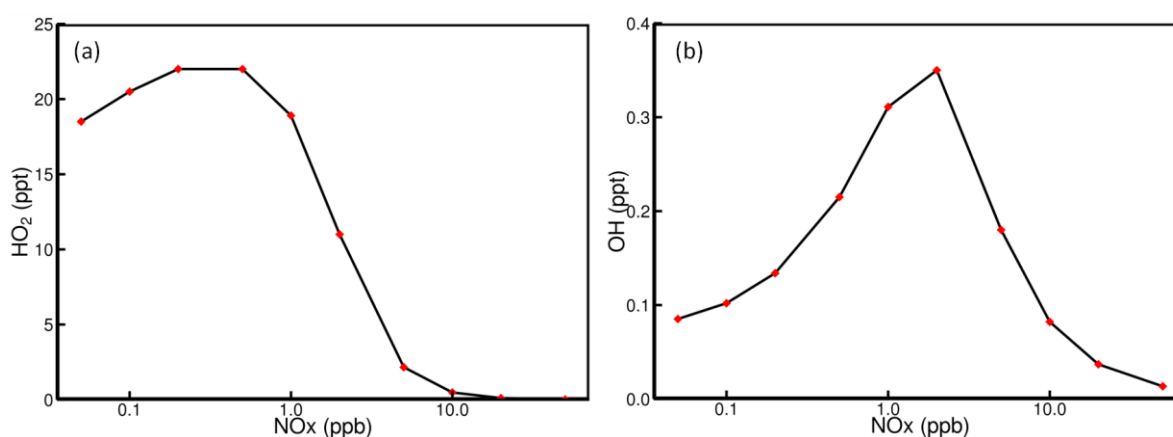


Figure IV-4 - Impact de la teneur en NOx sur le cycle des HOx d'après le modèle de boîte : (a) et (b) représentant l'évolution de la teneur en radicaux OH et HO₂ respectivement.

Ces résultats font état d'un accord satisfaisant avec les mesures, malgré une légère surestimation des concentrations en OH. En effet, les campagnes de mesure in situ rapportent des concentrations en

HO₂ qui sont en moyenne de 15 à 20 ppt pour un milieu faible en NO_x (Heard and Pilling, 2003) et de 2 à 5 ppt pour des concentrations moyennes de NO_x de 7 ppb (Michoud et al., 2012). De la même manière, les concentrations du radical OH mesurées dans ces deux environnements évoluent de 0.05 ppt à 0.17 ppt pour ces mêmes concentrations en NO_x.

IV / 2.3. Etude de la formation d'AO dans les différents scénarios

Nous avons récupéré et exploité 30 simulations explicites menées avec le modèle de boîte pour rendre compte de l'oxydation de nos 5 précurseurs et de la formation d'AOS qui en découle, dans 2 configurations différentes de NO_x (0.1 et 10 ppb) et 3 environnements en AO (0.1, 1 et 10 µg.m⁻³).

La Figure IV-5 présente l'évolution temporelle de la masse d'aérosols organiques (OA – *Organic aerosol*) primaires et secondaires simulée dans le modèle de boîte pour les 5 espèces modèles (volatilité décroissante de haut en bas) en régime bas-NO_x (gauche) et fort-NO_x (droite). Les principaux éléments que l'on retrouve sont les suivants :

- Comme attendu, **la masse d'OA formée augmente avec la longueur de la chaîne carbonée**. Par exemple, si l'on considère une C_{OA} de 10 µg.m⁻³ en régime fort-NO_x, on aboutit à une masse finale d'OA qui augmente de 2.2 à 5 ng.m⁻³ du C₁₂ au C₁₆.
- **La dépendance positive entre masse d'OA formée et C_{OA} initiale** est également observée de manière significative dans les sorties de modèle. Ainsi, si l'on s'intéresse à l'hexadécane, la masse d'OA finale est de 3.4, 4 et 5 ng.m⁻³ pour des C_{OA} allant de 0.1 à 1 puis 10 µg.m⁻³.
- On note enfin que plus la volatilité de l'espèce diminue, plus l'influence de la C_{OA} sur la distribution entre les phases gazeuse et particulaire est faible, et jusqu'à négligeable comme l'illustrent les simulations du C₂₀ en régime bas-NO_x notamment.
- A l'exception du C₂₈, **la formation d'AO est prédominante pour le régime Bas-NO_x**, ce qui est en accord avec les expériences conduites en chambre de simulation atmosphérique (Presto et al., 2005; Kroll et al., 2007). Ceci peut s'expliquer par les voies réactionnelles empruntées. En effet, les concentrations de NO_x influencent les rapports de branchement des réactions radicalaires : en présence de faibles concentrations de NO_x, les COV vont préférentiellement réagir avec le radical HO₂ et aboutir à la formation d'hydroperoxydes (-OOH), tandis que les réactions aboutissent majoritairement à la formation de nitrates organiques (ONO₂) en présences de fortes concentrations de NO_x (Camredon et al., 2007). Les pressions de vapeur saturante des nitrates organiques étant approximativement supérieures d'un ordre de grandeur à celles des hydroperoxydes d'après la SAR de Nannoolal et al. (2008), la formation d'AO est accrue en présence de faibles concentrations de NO_x. Pour ce qui concerne le C₂₈, on observe que le précurseur se partage fortement dès l'émission : 1, 3.9 et 5.6 ng.m⁻³ d'OA primaire (respectivement pour des C_{OA} de 0.1, 1 et 10 µg.m⁻³). Dans ce cas, la formation finale d'AO est quasi insensible au régime de NO_x du fait de la très faible volatilité des produits d'oxydation obtenus quelles que soient les voies réactionnelles empruntées.

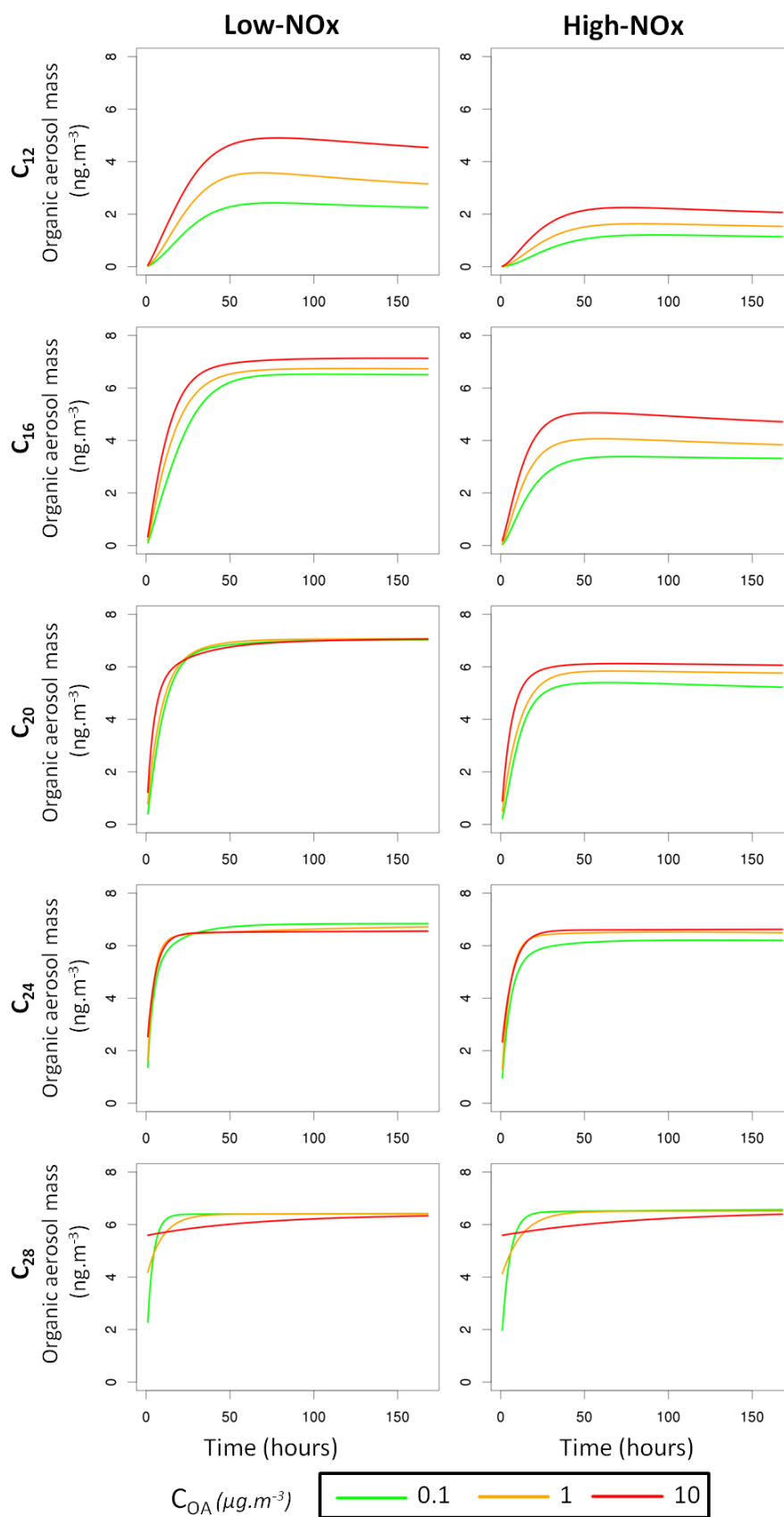


Figure IV-5 - Evolution temporelle de la masse d'aérosols organiques pour le dodécane (C_{12}), l'hexadécane (C_{16}), l'eicosane (C_{20}), le tétracosane (C_{24}) et l'octacosane (C_{28}) en régime Bas-NOx et Fort-NOx et pour des C_{OA} préexistants de 0.1 – 1 et 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

IV / 3. Réduction des schémas par itération : principe et résultats

Les simulations présentées ci-dessus ont été utilisées pour définir et optimiser les coefficients stœchiométriques ainsi que les pressions de vapeur saturante des composés issus de l'oxydation des précurseurs, sur la base des masses finales d'aérosols organiques primaires et secondaires simulées. La méthode d'optimisation repose ici sur un processus itératif.

IV / 3.1. Méthode de réduction par itération

a. Conception d'une méthode itérative

Le principe est de calculer la formation d'AO à partir des paramètres fixés (constantes cinétiques et C_{OA}) et ajustables (coefficients stœchiométriques et pressions de vapeur saturante ou constantes de partage K_p des composés secondaires) de chaque simulation : le jeu de données forme un système d'équations différentielles qui est résolu par la méthode d'Euler dont le principe général est présenté plus en détails dans le sous-paragraphe suivant. Afin de résoudre de manière itérative ce système, nous l'avons intégré sous Matlab. Une fois le système résolu, le schéma chimique réduit obtenu produit des concentrations d'AO qui sont confrontées au jeu de données fourni par les scénarios. L'évaluation des performances du schéma réduit est menée à l'aide d'outils statistiques standards tels que la NRMSE (*Normalized root-mean-square error*). La NRMSE permet de calculer l'écart en pourcentage entre les concentrations massiques calculées par le schéma réduit et celles issues des scénarios. Cet outil statistique a été choisi car il permet de s'affranchir d'une éventuelle compensation d'erreur en prenant le carré de la différence. Une fois la NRMSE calculée, le programme démarre avec un nouveau jeu initial de paramètres (coefficients stœchiométriques et constantes de partage) qui va servir à une nouvelle résolution du système. A chaque étape de résolution, la valeur de la NMRSE est évaluée : tant que le critère de convergence n'est pas respecté, l'itération continue. Le jeu de données optimisé est jugé satisfaisant lorsque le critère de convergence est inférieur à 5%. L'optimisation des paramètres peut cependant ne pas satisfaire le critère de convergence si le schéma chimique utilisé n'est pas adapté. Ceci arrive notamment lorsque le nombre de produits et/ou le nombre d'étapes d'oxydation considérés est insuffisant. Le principe itératif de l'optimisation est représenté schématiquement sur la Figure IV-6.

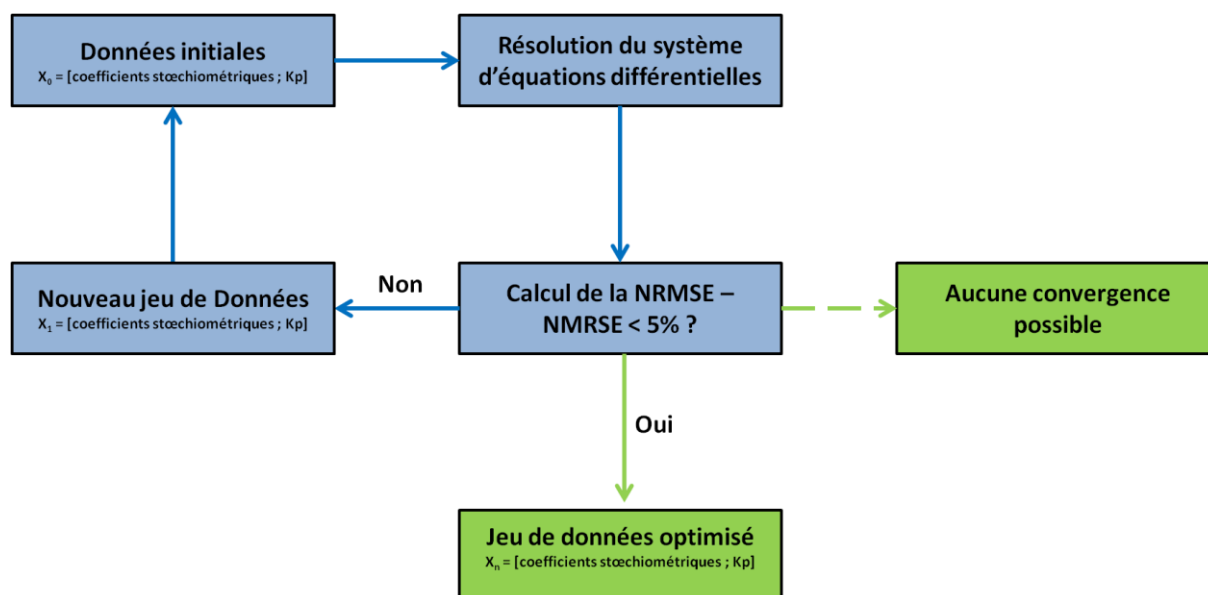


Figure IV-6 – Représentation schématique du processus itératif pour l'optimisation des paramètres ajustables (coefficients stœchiométriques et constantes de partage, K_p)

Il est important de noter que les constantes cinétiques d'oxydation des précurseurs sont ici évidemment les mêmes que celles utilisés dans GECKO-A. Enfin, les concentrations du radical OH n'étant pas fixées lors des scénarios mais ne variant que très peu autour des concentrations stationnaires, nous avons utilisé des valeurs fixes de $2.10^6 \text{ molec.cm}^{-3}$ pour le régime fort-NOx et de $2.50.10^6 \text{ molec.cm}^{-3}$ pour le régime bas-NOx pour les concentrations du radical OH (cf. Figure IV-4).

b. Description de la méthode

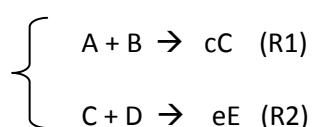
Chaque schéma chimique peut-être représenté par un système d'équations différentielles. Ainsi, si l'on considère la réaction chimique suivante



on peut décrire la vitesse (v) de la réaction sous la forme d'une équation différentielle, comme la variation des concentrations de chaque espèce sur une variation de temps donnée

$$v_1 = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = k_{R1} C_A C_B \quad (IV-2)$$

avec k_{R1} la constante cinétique associée à la réaction (R1) et a, b et c les coefficients stœchiométriques des composés A, B et C. Si l'on considère maintenant les réactions chimiques suivantes :



Nous pouvons maintenant exprimer la production temporalisée du produit C, sous la forme suivante :

$$\frac{dC_c}{dt} = ck_{R1}C_A C_B - k_{R2}C_c C_d \quad (IV-3)$$

La résolution de cette équation par la méthode d'Euler détermine, à partir des concentrations initiales gazeuses et particulaires de toutes les espèces au temps t_0 , les mêmes concentrations au temps t_1 , soit en pratique:

$$C_{c(t_1)} = C_{c(t_0)} + ck_{R1}C_{A(t_0)}C_{B(t_0)}dt - k_{R2}C_{c(t_0)}C_{d(t_0)}dt \quad (IV-4)$$

Cette méthode permet de traiter la production dans le temps de l'ensemble des produits. Toutefois, si l'on cherche à quantifier la formation d'aérosol organique, il est important d'intégrer le partage des composés entre les phases gazeuses et particulaires à chaque pas de temps avant de passer au pas de temps suivant. La partition du composé i est exprimée de la manière suivante :

$$C_{p,i} = \frac{K_{p,i}C_{OA}C_{tot}}{1+K_{p,i}C_{OA}}; \quad C_{g,i} = \frac{C_{p,i}}{K_{p,i}C_{OA}} \quad (IV-5)$$

où $K_{p,i}$ représente la constante de partage du composé i, et $C_{p,i}$ et $C_{g,i}$ sont les concentrations particulaires et gazeuses du composé i à un temps donné.

Le processus itératif est répété jusqu'à atteindre le temps final des simulations OD (ici 168 heures). Il est important de noter que plus le pas de temps dt est petit, plus les valeurs estimées sont proches des valeurs exactes. Nous avons donc décidé d'utiliser un pas de temps d'une seconde pour la résolution du système afin de minimiser l'introduction d'un biais. Ceci implique que le système d'équations différentielles associées à chaque schéma soit résolu environ 540 000 fois. Afin de réduire le temps de calcul, le système a donc été résolu jusqu'à l'heure d'atteinte du palier en AO dans le modèle de boîte, caractérisant l'oxydation complète du précurseur. Une fois que la résolution du système est achevée, les concentrations particulaires calculées pour chaque pas de temps sont converties en $\mu\text{g.m}^{-3}$ avant de les confronter directement à celles simulées par les scénarios du modèle de boîte. Pour cela nous avons dû choisir une masse molaire particulière : en suivant les recommandations de Robinson, nous l'avons fixée à 250 g.mol^{-1} pour tous les composés autres que les précurseurs. L'hypothèse d'une masse molaire unique pour tous les composés semble peu justifiable du fait qu'il semble évident que les produits d'oxydation du dodécane (C_{12}) seront des composés à plus courtes chaînes que ceux de l'octacosane (C_{28}). Toutefois, dans notre cas l'application de cette valeur n'induit aucun biais sur la restitution des masses d'AO formés, car le programme d'optimisation considère déjà en amont cette même masse molaire pour ajuster les paramètres.

En pratique, l'expression de la NRMSE telle que nous la connaissons n'est pas appliquée directement. En effet, la résolution du système est caractérisée non pas par un seul schéma chimique mais par trois schémas chimiques que l'on a associés et dont le seul paramètre qui diffère est la concentration d'aérosols organiques préexistants [$0.1 - 1 - 10 \mu\text{g.m}^{-3}$]. Ceci permet que le jeu de paramètres ajustables considéré soit applicable quelque soit la C_{OA} considérée. La NRMSE que nous optimisons est donc de la forme :

$$NRMSE = NRMSE_1 + NRMSE_2 + NRMSE_3 \quad (IV-6)$$

ce qui revient donc à considérer cette équation

$$NRMSE = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{t=1}^n (m_{GECKO-A}^{c_{OA}^1} - m_{Euler}^{c_{OA}^1})^2}{n}}}{\bar{m}_1} + \frac{\sqrt{\frac{\sum_{t=1}^n (m_{GECKO-A}^{c_{OA}^2} - m_{Euler}^{c_{OA}^2})^2}{n}}}{\bar{m}_2} + \frac{\sqrt{\frac{\sum_{t=1}^n (m_{GECKO-A}^{c_{OA}^3} - m_{Euler}^{c_{OA}^3})^2}{n}}}{\bar{m}_3} \quad (IV-7)$$

avec \bar{m}_i la masse moyenne d'AO formée lors des scénarios, $m_{GECKO-A}$ la masse simulée par les scénarios au temps t et m_{Euler} la masse calculée au temps t. Le critère de convergence à respecter est ici toujours le même et ne doit excéder une erreur de 5%.

Maintenant que le principe d'optimisation et la méthodologie permettant de valider ou non un schéma chimique ont été présentés, nous allons détailler le concept retenu pour les différents schémas chimiques notamment pour ce qui concerne leur taille et leur découpage (nombre de produits d'oxydation et nombre d'étapes d'oxydation nécessaires) ainsi que les résultats que nous avons obtenus après optimisation, pour implémentation dans les modèles de Chimie-Transport.

IV / 3.2. Dimensionnement des schémas chimiques optimisés

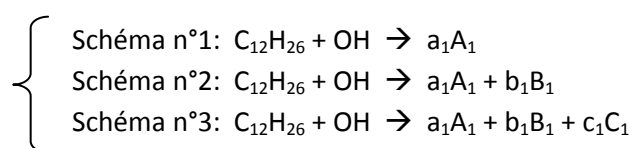
Afin de répondre à nos contraintes d'optimisation nous avons choisi de partir d'un schéma très simple à un seul produit et représentant une seule étape d'oxydation, puis d'évaluer par le biais du critère de convergence s'il est suffisant pour reproduire l'évolution temporelle et les concentrations massiques d'AO issues des scénarios de GECKO-A.

Pour illustrer la procédure que nous avons suivie et appliquée à l'ensemble de nos précurseurs pour chaque régime de NOx, nous allons prendre l'exemple du dodécane et partir d'une constante cinétique de $1.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'oxydation des produits secondaires, sachant que comme discuté dans la section IV/2.1, cette valeur par la suite pourra être réévaluée selon le précurseur considéré via des études de sensibilité.

a. Influence du nombre de produits d'oxydation

Dans ce paragraphe, une seule étape d'oxydation du dodécane a été considérée afin d'évaluer uniquement l'influence du nombre de produits d'oxydation sur la formation d'AO. Le Tableau IV-4 présente les NMRSE calculées pour les différents jeux de données optimisés avec à chaque fois le même schéma chimique mais conduisant à la formation d'un seul, de deux ou de trois produits d'oxydation pour les deux régimes de NOx. Le nombre d'itérations permettant d'arriver au « meilleur » schéma chimique est indiqué entre parenthèses.

Les trois schémas évalués sont donc de la forme :



où a, b et c représentent les coefficients stœchiométriques tandis que l'indice indique la génération du produit formé.

Tableau IV-4 - NRMSE optimisée pour le dodécane en considérant une seule génération et la formation d'un, deux ou trois produits. Entre parenthèses est représenté le nombre d'itérations nécessaires à l'optimisation.

Nombre de produits	NRMSE (Bas-NOx)	NRMSE (Fort-NOx)
1	88.6 (112)	83.9 (74)
2	82.6 (201)	74.2 (204)
3	82.6 (221)	74.2 (365)

Le Tableau IV-4 montre tout d'abord **qu'il n'est pas possible de respecter le critère de convergence (NRMSE<5%) en ne considérant qu'une seule génération**, quel que soit le nombre de produits formés même si ajouter un produit d'oxydation permet d'améliorer la NRMSE. En outre, considérer un troisième produit a pour unique conséquence un temps de calcul plus important (nombre d'itérations et d'équations différentielles à résoudre plus important) pour arriver au final à la même valeur que celle observée dans le schéma à deux produits. Ce résultat est peu étonnant étant donné que la considération d'une seule génération de produits d'oxydation revient à mettre en œuvre le modèle à deux produits d'Odum, pour lequel il a été montré qu'au-delà de deux produits l'apport n'était pas significatif (Odum et al., 1996). Par conséquent, il est indispensable de considérer plusieurs étapes d'oxydation si l'on souhaite reproduire l'évolution temporelle de la masse d'OA formée.

b. Influence du nombre de générations considérées

Dans cette partie, chaque produit d'oxydation issu de la première génération peut à son tour être oxydé. La Figure IV-7 présente le dimensionnement des schémas si l'on considère à chaque étape d'oxydation la formation de deux produits (schéma A) ou si l'on considère la formation d'un seul produit (schéma B).

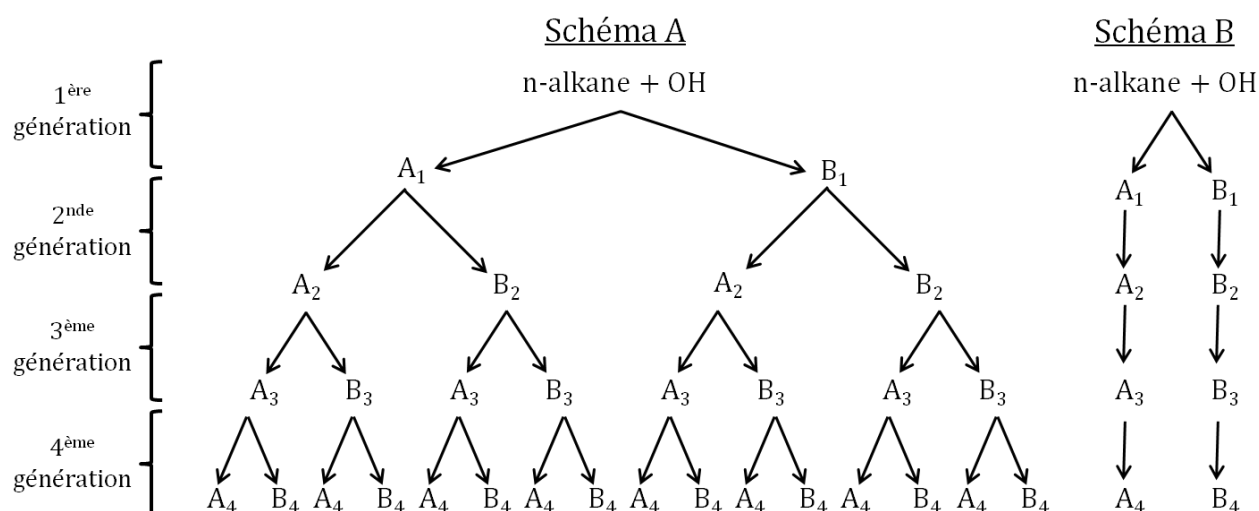


Figure IV-7 – Comparaison de la complexité de schémas considérant pour chaque étape d'oxydation la formation de deux nouveaux produits (schéma A) ou la formation d'un seul nouveau produit (schéma B).

Le schéma A aboutit à la formation de « 2^n produits » où n représente le nombre de générations considérées, alors que le schéma B est de la forme « $2n$ produits ». En résumé, s'il est nécessaire de prendre en compte 4 étapes d'oxydation afin de satisfaire le critère de convergence, le schéma A génèrera 30 nouvelles espèces pour 15 réactions tandis que le schéma B génèrera seulement 8 nouvelles espèces pour 7 réactions. En considérant nos 5 précurseurs et les deux régimes de NOx choisis, le choix de s'arrêter à 4 générations imposerait l'ajout de 300 espèces et 150 réactions pour le schéma A contre 80 espèces et 70 réactions pour le schéma B. De plus, comme mentionné précédemment, l'association de trois équations différentielles (une pour chaque C_{OA}) à chaque précurseur entraînerait un temps de calcul beaucoup trop important. C'est pourquoi nous avons décidé par la suite **d'appliquer uniquement le schéma B** afin de minimiser le temps de calcul et d'obtenir un schéma dont la taille est implémentable dans un modèle de Chimie-Transport.

Une fois la structure du schéma ainsi contrainte, nous nous sommes intéressés à l'influence du nombre de générations sur la NRMSE. Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau IV-5 pour les régimes bas-NOx et fort-NOx.

Tableau IV-5 - NRMSE calculée à partir du jeu de données optimisé pour le dodécane en régime Bas-NOx et Fort-NOx, et considérant 1 à 3 produits d'oxydation et 1 à 4 étapes d'oxydation.

NRMSE (%) – Bas NOx				
Génération \ Produits	1	2	3	4
1	88.6	38.8	16.0	12.7
2	82.6	22.3	7.3	4.8
3	82.6	22.3	2.2	4.3
NRMSE (%) – Fort NOx				
1	83.9	38.8	8.5	4.7
2	74.2	12.9	2.8	2.8
3	74.2	13.0	0.3	0.2

Afin de mieux compléter ce tableau, et de visualiser les conséquences de la valeur de la NMRSE sur l'accord entre le schéma chimique considéré et les données des scénarios, nous avons représenté sur la Figure IV-8 l'évolution de la concentration massique m_{OA} en aérosol organique produite par notre schéma (lignes en pointillés), en fonction du temps et en régime bas-NOx. La concentration massique m_{OA} est ainsi appelée afin d'éviter toute confusion avec la concentration initiale en aérosol organique C_{OA} préexistante. Pour rappel le précurseur est introduit en très faible quantité, 10 pptC ce qui correspond pour le C_{12} à une concentration massique de l'ordre de $5,9 \text{ ng.m}^{-3}$, très faible au regard de la teneur initiale en AO. Sur la Figure IV-8 est donc représentée uniquement la concentration massique d'aérosol organique générée par l'oxydation du précurseur. La masse particulaire primaire de précurseur, issue des calculs de partage de Pankow, est également incluse dans m_{OA} . Toutefois le dodécane étant un produit volatil appartenant à la catégorie des IVOCs il est, dans cette gamme de C_{OA} préexistants, présent à plus de 99% en masse dans la phase gazeuse à la température de 298K (cf. Figure IV-3). Sa contribution à la masse d'AO formée est donc quasi uniquement secondaire.

Si l'on s'attarde maintenant sur l'influence du nombre de générations considérées, on voit de manière générale que quel que soit le régime de NOx simulé, l'accord entre les données issues des scénarios et celles fournies par le modèle réduit augmente avec l'augmentation du nombre d'étapes d'oxydations. **Pour le régime bas-NOx du dodécane**, le critère de convergence est respecté dès que l'on considère au moins deux produits d'oxydation. Une solution satisfaisante est obtenue en considérant 4 générations pour le schéma à deux produits (8 espèces et 7 réactions) ou seulement 3 générations pour le schéma à 3 produits (9 espèces et 7 réactions). Au vu des contraintes en nombre d'espèces / réactions, **nous avons donc retenu le schéma à 2 produits avec 4 étapes d'oxydation** pour le régime Bas-NOx. **En régime fort-NOx** nous sommes confrontés aux mêmes observations que précédemment: le schéma à 1 produit semble converger plus lentement (**4 générations d'oxydation**) que le schéma à deux produits (3 générations). Cependant une nouvelle fois, **le schéma à 1 produit a été retenu** au vu du nombre d'espèces créées (4 espèces et 4 réactions contre 6 espèces et 5 réactions pour le schéma à deux produits). A partir de ces résultats, nous avons donc décidé par la suite d'envisager uniquement les schémas à un et deux produits. En effet les schémas à 3 produits aboutissent à des schémas comportant trop de réactions chimiques même si le nombre de générations considérées peut être inférieur aux deux autres schémas.

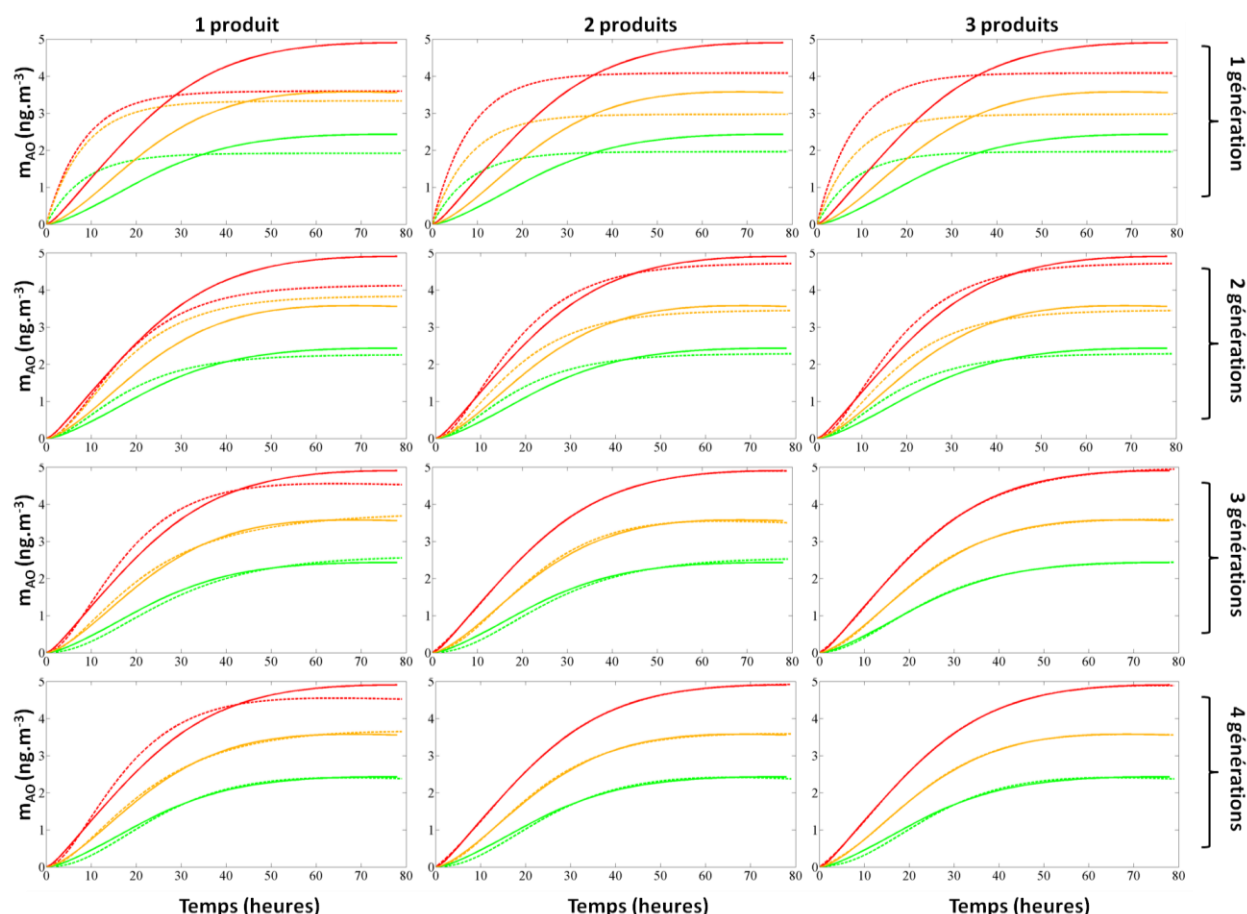


Figure IV-8 - Evolution de la masse d'aérosol organique produite en fonction du temps par l'oxydation du précurseur dodécane. Les données issues des simulations GECKO-A sont représentées en trait plein. La production d'AO issue des schémas chimiques optimisés considérant 1 à 3 produits et 1 à 4 générations est représentée en pointillés.

A noter que les résultats des autres hydrocarbures ne sont pas explicitement représenté de la même façon mais toutes les simulations conduites pour les autres précurseurs sont présentées sous forme de tableau renseignant la valeur de la NRMSE selon le nombre de génération et de produits considéré (cf. Annexe A).

c. Initialisation et puits de solutions

Afin d'initier la méthode itérative et la résolution du système d'équations différentielles, un jeu de données d'entrée doit être fourni au modèle. Ce jeu de données est caractérisé par des coefficients stœchiométriques et des constantes de partage des produits d'oxydation de chaque génération. Le terme « puits de solutions » signifie qu'à partir d'un même schéma chimique optimisé à partir de conditions initiales différentes il est possible de converger vers des ensembles distincts de solutions satisfaisant ou non. Les valeurs initiales ont donc leur importance. Lors de l'itération, et afin de faciliter la résolution du système, des bornes ont été introduites sur ces valeurs. Cette contrainte permet parfois de réduire le champ d'investigation, qui limite le nombre d'itérations et par là-même le temps de calcul du processus d'optimisation.

Coefficients stœchiométriques

Ainsi les coefficients stœchiométriques sont bornés entre 0 et 1 et sont initialisés à 0.5. La borne supérieure est utilisée uniquement afin de contraindre les solutions et de ne pas aboutir à des coefficients stœchiométriques aberrants. Si l'on se concentre sur l'impact de la valeur initiale des coefficients stœchiométriques sur la convergence du processus d'optimisation, il apparaît que la valeur initiale n'influence pas de manière significative la convergence du système. Malgré cela, le nombre d'itérations et donc le temps de calcul est beaucoup plus important si tous nos coefficients stœchiométriques sont initiés à 0 au lieu de 0.5, ce qui justifie notre choix.

Pour tous les schémas aboutissant à un rendement final supérieur à 100%, la valeur de la borne supérieure des coefficients stœchiométriques a été fixée à 2. Les réactions concernées sont présentées dans le Tableau IV-6, leurs rendements ont été calculés à partir de l'équation suivante :

$$Y (\%) = \frac{m_{OA}}{m_0} \times 100 \quad (\text{IV-8})$$

avec m_{OA} ($\mu\text{g.m}^{-3}$) la concentration massique d'aérosol organique formé à partir du précurseur et m_0 la concentration massique de précurseur ayant réagi (en $\mu\text{g.m}^{-3}$).

Tableau IV-6 – Rendement calculé pour chaque précurseur selon le régime de NOx et la concentration d'aérosols organiques préexistants considérée pour chaque simulation conduite avec le modèle de boîte.

Précurseur	C_{OA} ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Y (%) – Bas NOx	Y (%) – Fort NOx
Dodécane (C₁₂)	0.1	41	21
	1	60	28
	10	83	38
Hexadecane (C₁₆)	0.1	111	58
	1	115	69
	10	122	86
Eicosane (C₂₀)	0.1	120	92
	1	121	100
	10	121	105
Tetracosane (C₂₄)	0.1	117	106
	1	115	111
	10	112	113
Octacosane (C₂₈)	0.1	110	112
	1	110	112
	10	108	109

Volatilité des produits de réaction de chaque génération

Le second paramètre à optimiser, la volatilité, est beaucoup plus critique. En effet à la différence des coefficients stœchiométriques qui s'étendent sur moins d'un ordre de grandeur, les constantes de partage (issues directement de la volatilité ou concentration de saturation) présentent une forte variabilité. Nous devons ainsi considérer une borne inférieure de $10^{-5} \text{ m}^3.\mu\text{g}^{-1}$ (ce qui correspond à des composés très volatils présents uniquement en phase gazeuse) et une borne supérieure de 10^5

$\text{m}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1}$ (composés de faible volatilité présents uniquement en phase particulaire), ce qui fait que les valeurs possibles de la constante de partage s'étendent sur 10 ordres de grandeur.

- ✓ Afin de contraindre l'estimation de l'oxydation progressive des COV dans l'atmosphère, nous avons décidé de choisir une valeur initiale de K_p unique pour tous les produits d'une même génération, mais en attribuant à chaque génération d'oxydation une volatilité décroissante. En termes quantitatifs, les produits d'une génération donnée auront une constante de partage initiale d'un ordre de grandeur plus grand que ceux de la génération précédente. Ce choix préliminaire réaliste permet de réduire le temps de calcul et de faciliter la résolution du système (non présenté ici).
- ✓ Nous avons également testé différentes variantes de cette approche, en faisant un choix différent de volatilité initiale pour les produits d'une même génération. Ce test a été conduit afin d'estimer si ce choix pouvait influencer la convergence ou le temps d'optimisation. En effet, la différence de volatilité des produits étant uniquement une valeur par défaut pour initialiser l'itération ne présente pas d'autres avantages que ceux pour lesquels nous les testons. Nous avons donc au total étudié 3 cas de figures : (i) des constantes de partage initiales identiques pour chaque produit d'une même génération, (ii) l'un des deux produits présente une volatilité plus faible d'un ordre de grandeur et enfin (iii) l'un des deux produits présente une volatilité plus faible de deux ordres de grandeur. Nous avons déterminé l'impact de ce choix initial au travers des valeurs de la NRMSE, mais aussi au travers du temps de calcul (nombre d'itérations). Le Tableau IV-7 présente ces indicateurs de réussite de l'itération menée sur un schéma, celui à deux produits et 3 étapes d'oxydation, pour chaque régime de NOx. Pour évaluer ce paramètre nous avons considéré deux cas de figures, un schéma ne satisfaisant pas le critère de convergence (correspondant au cas de référence où la volatilité des deux produits est initialisés par la même valeur) afin d'évaluer si le choix de ces valeurs par défaut pouvaient améliorer de manière significative la convergence et aboutir à une solution satisfaisante et un schéma convergent (même hypothèses sur la volatilité initiale des produits) pour évaluer à l'inverse si ces valeurs par défaut pouvaient dégrader la convergence.

Tableau IV-7 – NRMSE calculé à partir du schéma à 2 produits et comptant 3 générations pour chaque régime de NOx et pour 3 cas de conditions initiales différentes.

Régime de NOx	Cas étudié	NRMSE (Nombre d'itérations)
Bas-NOx	$K_p^{A_i} = K_p^{B_i}$	6.7 (3978)
	$K_p^{A_i} = 10 \cdot K_p^{B_i}$	6.8 (4153)
	$K_p^{A_i} = 100 \cdot K_p^{B_i}$	7.3 (2397)
Fort-NOx	$K_p^{A_i} = K_p^{B_i}$	2.9 (2321)
	$K_p^{A_i} = 10 \cdot K_p^{B_i}$	4.4 (2957)
	$K_p^{A_i} = 100 \cdot K_p^{B_i}$	2.8 (1352)

Cette étude met en évidence l'influence des conditions initiales sur l'efficacité de convergence de nos calculs. On observe pour le schéma bas-NOx ne respectant pas le critère de convergence que quelles que soit les valeurs par défaut le schéma à 2 produits et comportant 3 étapes d'oxydation ne permet pas en modulant les valeurs initiales de respecter les conditions de convergence. Inversement, pour le régime fort-NOx, quel que soit le cas de figure envisagé nous arrivons dans tous les cas à satisfaire notre critère de convergence même si le 3^{ème} cas de figure semble optimal. C'est pourquoi nous avons donc décidé de garder pour la suite de l'étude le cas de figure n°3 - qui n'améliore certes pas de manière significative l'optimisation des données mais semble néanmoins converger en moyenne deux fois plus vite vers une solution satisfaisante si l'on s'attache au temps de calcul (1352 itérations pour le cas de figure n°3 contre 2321 et 2957 pour les deux autres cas de figure). Ce constat sur le temps de calcul étant le même pour le schéma non satisfaisant (2397 contre 3978 et 4153).

IV / 3.3. Sensibilité aux cinétiques d'oxydation des composés secondaires

Dans les précédentes sections, tous les schémas chimiques ont été réalisés en considérant une constante cinétique de $1.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour représenter le vieillissement de l'aérosol organique. Cependant, comme énoncé précédemment, cette valeur est sujette à discussion. En effet, cette valeur semble permettre la représentation du vieillissement de l'aérosol organique secondaire issu de l'oxydation du dodécane quel que soit le régime de NOx considéré, mais cette constante cinétique permet-elle de représenter de manière satisfaisante l'oxydation de la matière organique issue de l'oxydation des quatre autres précurseurs ?

Le même travail que précédemment a été effectué pour l'hexadécane. Les résultats de l'optimisation considérant une constante de $1.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$ sont présentés dans le Tableau IV-8.

Tableau IV-8 - NRMSE calculé à partir du jeu de données optimisé pour l'hexadécane en régime Bas-NOx et Fort-NOx et considérant 1 et 2 produits d'oxydation et 1 à 4 étapes d'oxydation.

NRMSE (%) – Bas NOx				
Génération \ Produits	1	2	3	4
1	45.2	10.3	6.7	6.4
2	44.4	9.6	1.6	1.6
NRMSE (%) – Fort NOx				
1	56.0	32.8	20.1	19.6
2	49.7	7.1	5.5	5.5

Les résultats du Tableau IV-8 montrent qu'utiliser une constante cinétique de $1.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$ permet d'obtenir un schéma satisfaisant pour l'oxydation de l'hexadécane en régime bas-NOx en considérant 2 produits d'oxydation et 3 générations. Toutefois aucun schéma utilisé ne permet de satisfaire le critère de convergence retenu en régime fort-NOx.

D'après la relation structure-réactivité de Nannoolal la constante cinétique des alcanes augmentent avec la longueur de chaîne. Ainsi la même hypothèse peut-être associée aux produits d'oxydation. De

plus, selon les régimes de NOx rencontré, c'est-à-dire selon les voies réactionnelles empruntées, les constantes cinétiques peuvent présenter des valeurs très différentes du fait que ces espèces secondaires portent des fonctions différentes. C'est pourquoi, afin d'obtenir pour chaque précurseur et pour chaque régime de NOx des schémas chimiques satisfaisant le critère de convergence tout en minimisant le nombre de produits d'oxydation et le nombre de générations à prendre en compte nous avons conduit des tests de sensibilité sur la gamme de valeurs suivante [1.10^{-11} 2.10^{-11} 3.10^{-11} 4.10^{-11} 5.10^{-11} $\text{cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$]. Ainsi considérant une constante cinétique de 2.10^{-11} $\text{cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$ le schéma de l'hexadécane en régime fort-NOx permet d'aboutir à une solution satisfaisante en considérant 2 produits et 3 générations alors qu'aucune solution satisfaisante n'était envisageable avec une constante cinétique de 1.10^{-11} $\text{cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$. De plus, même si la première constante permettait déjà de satisfaire le critère de convergence pour le régime bas-NOx nous avons conduit la même série de simulations avec une constante de 2.10^{-11} $\text{cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Ceci permet également d'arriver à une solution satisfaisante, elle présente néanmoins l'avantage de considérant uniquement 1 produit et 4 générations (4 réactions et 4 produits) contre 2 produits et 3 générations (8 réactions et 7 produits) et ainsi de minimiser la taille du schéma chimique. C'est pourquoi c'est ce dernier cas qui a été retenu pour l'implémentation futur dans les CTM.

L'intégralité de ces tests de sensibilité est présentée en annexe A pour les 5 précurseurs. Ici (Tableau IV-9) nous présentons seulement les schémas retenus ainsi que la constante cinétique associée au vieillissement photochimique de l'aérosol organique de chacun des schémas. A noter pour l'octacosane (C_{28}) que quel que soit le régime de NOx considéré l'évolution temporelle ainsi que les concentrations massiques ne diffèrent pas. De plus, considérer une seule étape d'oxydation permet d'obtenir un schéma qui satisfait le critère de convergence. Aucune sensibilité n'a donc été conduite pour l'octacosane étant donné que pour chaque précurseur la constante cinétique de la première étape d'oxydation est celle du précurseur et donc issue de données expérimentales ou estimer à partir de celles-ci.

Tableau IV-9 - Schémas retenus pour chaque régime de NOx pour l'implémentation dans le modèle de Chimie-Transport ainsi que les constantes cinétiques associées à chaque précurseur pour représenter le vieillissement de l'aérosol organique.

Précurseur	Constantes cinétiques ($\text{cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Schéma chimique retenu (Bas-NOx)	Schéma chimique retenu (Fort-NOx)
Dodécane (C_{12})	1.10^{-11}	2 produits – 4 générations	1 produit – 4 générations
Hexadécane (C_{16})	2.10^{-11}	1 produit – 4 générations	2 produits – 3 générations
Eicosane (C_{20})	2.10^{-11}	1 produit – 2 générations	2 produits – 2 générations
Tetracosane (C_{24})	4.10^{-11}	1 produit – 2 générations	1 produit – 1 génération
Octacosane (C_{28})		1 produit – 1 génération	

Le schéma chimique complet permettant de reproduire la formation d'aérosol organique primaire ainsi que son vieillissement photochimique pour chaque régime de NOx est présentée dans le

Tableau IV-10. Ce schéma se compose de 29 réactions et de 37 espèces. Du fait du nombre raisonnable de réactions et d'espèces, ce schéma peut être implémenté dans les CTM.

Tableau IV-10 – Schéma chimique bas-NOx et fort-NOx pour représenter l'émission et la volatilité des aérosols organiques primaires.

Schéma chimique Bas-NOx		Constante cinétique (cm ³ .molec ⁻¹ .s ⁻¹)
C ₁₂ H ₂₆ + OH	→ 0.67*DODLA ₁ + 0.68*DODLB ₁	1.32.10 ⁻¹¹
DODLA ₁ + OH	→ 1*DODLA ₂	1.10 ⁻¹¹
DODLB ₁ + OH	→ 0.48*DODLB ₂	1.10 ⁻¹¹
DODLA ₂ + OH	→ 0.43*DODLA ₃	1.10 ⁻¹¹
DODLB ₂ + OH	→ 1*DODLB ₃	1.10 ⁻¹¹
DODLA ₃ + OH	→ 0.73*DODLA ₄	1.10 ⁻¹¹
DODLB ₃ + OH	→ 1*DODLB ₄	1.10 ⁻¹¹
C ₁₆ H ₃₄ + OH	→ 0.69*HEXLA ₁	1.96.10 ⁻¹¹
HEXLA ₁ + OH	→ 1.65*HEXLA ₂	2.10 ⁻¹¹
HEXLA ₂ + OH	→ 0.98*HEXLA ₃	2.10 ⁻¹¹
HEXLA ₃ + OH	→ 0.92*HEXLA ₄	2.10 ⁻¹¹
C ₂₀ H ₄₂ + OH	→ 1.32*EICLA ₁	2.53.10 ⁻¹¹
EICLA ₁ + OH	→ 1.03*EICLA ₂	2.10 ⁻¹¹
C ₂₄ H ₅₀ + OH	→ 1.51*TETLA ₁	3.09.10 ⁻¹¹
TETLA ₁ + OH	→ 1.06*TETLA ₂	4.10 ⁻¹¹
Schéma chimique Fort-NOx		Constante cinétique (cm ³ .molec ⁻¹ .s ⁻¹)
C ₁₂ H ₂₆ + OH	→ 0.30*DODHA ₁	1.32.10 ⁻¹¹
DODHA ₁	→ 1*DODHA ₂	1.10 ⁻¹¹
DODHA ₂	→ 0.67*DODHA ₃	1.10 ⁻¹¹
DODHA ₃	→ 0.40*DODHA ₄	1.10 ⁻¹¹
C ₁₆ H ₃₄ + OH	→ 0.77*HEXHA ₁ + 0.08*HEXHB ₁	1.96.10 ⁻¹¹
HEXHA ₁ + OH	→ 1*HEXHA ₂	2.10 ⁻¹¹
HEXHB ₁ + OH	→ 1*HEXHB ₂	2.10 ⁻¹¹
HEXHA ₂ + OH	→ 0.74*HEXHA ₃	2.10 ⁻¹¹
HEXHB ₂ + OH	→ 1*HEXHB ₃	2.10 ⁻¹¹
C ₂₀ H ₄₂ + OH	→ 0.38*EICHA ₁ + 1.33*EICHB ₁	2.53.10 ⁻¹¹
EICHA ₁ + OH	→ 0.64*EICHA ₂	2.10 ⁻¹¹
EICHB ₁ + OH	→ 0.61*EICHB ₂	2.10 ⁻¹¹
C ₂₄ H ₅₀ + OH	→ 1.52*TETHA ₁	3.09.10 ⁻¹¹
Schéma chimique		Constante cinétique (cm ³ .molec ⁻¹ .s ⁻¹)
C ₂₈ H ₅₈ + OH	→ 1.73*OCTA ₁	3.66.10 ⁻¹¹

Toutefois, afin que ce schéma soit implémentable en l'état dans les CTM il est indispensable d'intégrer, de manière optimale, la dépendance en NOx. Pour cela un ajustement supplémentaire est demandé. En effet, la représentation de schémas bas-NOx et fort-NOx ne couvre pas la continuité des conditions atmosphériques de concentrations en oxydes d'azote. C'est pourquoi, afin d'intégrer la dépendance en NOx aux équations de production d'AOS dans CHIMERE, nous avons ajouté un rendement en AOS (Y) à toute équation bilan d'oxydation d'un COV. Ainsi, quelle que soit la concentration instantanée en NOx dans le modèle, le rendement s'écrit comme une combinaison des bilans des deux régimes chimiques extrêmes (équation IV.2, issue de Carlton et al., 2009) :

$$Y = \alpha \times Y_{high}NOx + (1 - \alpha) \times Y_{low}NOx \quad (IV.9)$$

où α représente la fraction des radicaux peroxy (RO_2) réagissant avec NO. Ce paramètre est calculé à partir du rapport des vitesses de réaction des RO_2 vis-à-vis des différentes espèces (NO, HO_2 et RO_2) comme le montre l'équation IV.3:

$$\alpha = \frac{v_{NO}}{(v_{NO} + v_{HO_2} + v_{RO_2})} \quad (IV.10)$$

IV / 3.4. Détermination des enthalpies de vaporisation

a. Dépendance à la température

Comme mentionné précédemment, la dépendance en température influence significativement le partage des précurseurs et des composés secondaires. La dépendance en température est représentée par la relation de Clausius-Clapeyron. Afin d'appliquer cette relation il est indispensable de déterminer pour chaque espèce son enthalpie de vaporisation. Ce besoin nous confronte à plusieurs limites de l'état actuel des connaissances. En effet, il existe actuellement peu de données dans la littérature permettant d'attribuer des enthalpies de vaporisation à des composés présentant de grandes chaînes carbonées, à l'exception des alcanes lourds (donc non fonctionnalisés) et de quelques alcanols. Ainsi il est très difficile d'estimer une enthalpie de vaporisation moyenne pour nos composés secondaires. C'est pourquoi, afin de pallier ce manque, nous avons décidé d'utiliser une méthode de contribution de groupe permettant d'estimer l'enthalpie de vaporisation des espèces secondaires issues de l'oxydation de nos précurseurs. Nous avons décidé de retenir la méthode de Kolská et al., (2005) car elle est développée à partir d'une base de données conséquentes, 905 espèces (dont 74 utilisées uniquement pour estimer l'erreur moyenne), qui couvre des composés organiques de masse molaire très variable (41 à 462 g.mol⁻¹) et issus de nombreuses familles chimiques. La Figure IV-9 présente les résultats de la méthode ainsi que sa comparaison aux données de laboratoires pour la famille des alcanes et des alcanols.

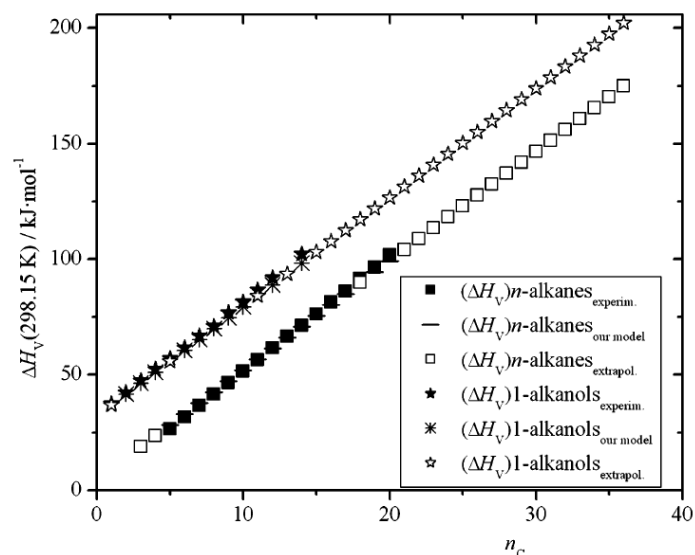


Figure IV-9 - Comparaison des enthalpies de vaporisation expérimentales à celles extrapolées et prédites par la méthode de contribution de groupe pour les alcanes linéaires et les 1-alcanols (Kolská et al., 2005).

Une très bonne corrélation est observée entre les données expérimentales et les valeurs prédites par la méthode de contribution de groupe. De plus, à l'aide des 74 composés organiques non retenus pour le développement de l'approche, l'erreur moyenne sur l'estimation des enthalpies de vaporisation est estimée à 2.5%. Ainsi cette approche semble la plus à-même d'estimer les enthalpies de vaporisation de nos composés secondaires. Bien évidemment, pour nos alcanes nous utilisons directement les valeurs issues de la littérature (Chickos and Acree, 2003).

Toutefois, même si nous venons d'identifier l'approche la plus adaptée pour notre étude, nous sommes maintenant confrontés à la caractérisation de nos espèces secondaires. En effet afin de rendre compte de la dépendance en température du partage de nos espèces modèles secondaires, qui représentent un mélange très divers de composés organiques, il est indispensable de leur associer une enthalpie de vaporisation. Ainsi, si l'on souhaite appliquer rigoureusement cette méthode de contribution de groupe à nos espèces modèles nous devons pouvoir identifier la nature des composés présents au sein de ces espèces et ce à chaque génération. Le nombre de générations considérées ne reflétant pas forcément le nombre de générations réelles nécessaires pour représenter l'oxydation complète d'un précurseur, l'utilisation du modèle moléculaire se révèle en inadéquation avec les schémas chimiques mis en place.

C'est pourquoi ici la méthode de contribution de groupe est ici utilisée uniquement pour évaluer la variabilité des enthalpies de vaporisation que nous pourrions rencontrer et pour affecter une enthalpie de vaporisation moyenne à nos espèces secondaires. En considérant ainsi les produits issus de l'oxydation de nos différents précurseurs selon les différentes voies réactionnelles nous avons pu estimer les gammes de variation des enthalpies de vaporisation. Le Tableau IV-11, présente les enthalpies de vaporisation des composés majoritaires de l'oxydation des différents précurseurs. La liste présente à la fois des produits de première et de seconde génération, elle est bien évidemment non exhaustive.

Tableau IV-11 – Estimation des enthalpies de vaporisation des précurseurs, des produits de première génération et de seconde génération (en italique) issus de l'oxydation des différents précurseurs.

Composés organiques	Estimation des enthalpies de vaporisation (kJ .mol ⁻¹)				
	C ₁₂	C ₁₆	C ₂₀	C ₂₄	C ₂₈
précurseur	61,4	80,3	99,2	118,1	137,0
R-OH	88,8	107,7	126,6	145,5	164,4
R-C(O)	79,8	98,7	117,6	136,5	155,4
R-ONO ₂	81,9	100,8	119,7	138,6	157,5
R-OOH	90,4	109,3	128,2	147,1	166,0
R(OH)-OOH	115,4	134,3	153,2	172,0	190,9
R(OH)-CHO	101,9	120,8	139,7	158,6	177,4
<i>R(ONO₂)-C(O)</i>	<i>97,8</i>	<i>116,7</i>	<i>135,6</i>	<i>154,5</i>	<i>173,4</i>
<i>R(ONO₂)-ONO₂</i>	<i>99,9</i>	<i>118,8</i>	<i>137,7</i>	<i>156,6</i>	<i>175,5</i>
<i>R(ONO₂)-OOH</i>	<i>108,4</i>	<i>127,3</i>	<i>146,2</i>	<i>165,1</i>	<i>184,0</i>
<i>R(ONO₂)-(OH)-OOH</i>	<i>133,4</i>	<i>152,3</i>	<i>171,2</i>	<i>190,0</i>	<i>209,0</i>
<i>R(ONO₂)-(OH)-ONO₂</i>	<i>124,9</i>	<i>143,8</i>	<i>162,7</i>	<i>181,6</i>	<i>176,6</i>
<i>R(ONO₂)-(OH)-CHO</i>	<i>119,9</i>	<i>138,8</i>	<i>157,7</i>	<i>200,4</i>	<i>195,4</i>

D'après la méthode de contribution de groupe développée par Kolská, l'ajout d'une fonction entraîne une augmentation moyenne de l'enthalpie de 20±10 kJ.mol⁻¹ par rapport à l'enthalpie du précurseur, allant de 15 kJ.mol⁻¹ pour l'ajout d'une cétone jusqu'à 26,5 kJ.mol⁻¹ pour l'ajout d'une fonction hydroperoxyde.

C'est pourquoi, au vu de ces résultats, nous avons affecté des enthalpies de vaporisation de 80, 100, 120, 140 et 160 kJ.mol⁻¹ respectivement pour les composés issus de première génération du C₁₂, C₁₆, C₂₀, C₂₄ et C₂₈. Chaque étape d'oxydation supplémentaire entraînant une fonctionnalisation plus importante, nous avons fait l'hypothèse que cela entraîne une augmentation moyenne de 20 kJ.mol⁻¹ pour les enthalpies de vaporisation des produits de seconde génération et ainsi de suite jusqu'au nombre de générations considérées.

Si l'on compare ces valeurs à celles recommandées par Robinson dont les valeurs ont été présentées dans le Tableau I-2, les deux approches convergent sur l'augmentation des enthalpies de vaporisation avec le vieillissement photochimique de l'aérosol organique. On voit que les enthalpies estimées et extrapolées à partir de la méthode de contribution de groupe évoluent sur une gamme 2 fois plus grande [60-200 kJ.mol⁻¹] que celle de Robinson [64 à 112 kJ.mol⁻¹]. Néanmoins, les enthalpies de vaporisation de Robinson semblent être sous-estimées pour les composés à longue chaîne. En effet, si l'on prend dans un premier temps l'exemple du dodécane, d'après la classification de Robinson, considérant la concentration saturante (C*) du dodécane de 1,3.10⁶ µg.m⁻³, l'enthalpie de vaporisation devrait être aux alentours de 64 kJ.mol⁻¹, ce qui est en accord avec les valeurs expérimentales. Dans un second temps, si l'on effectue la même comparaison mais cette fois en considérant l'eicosane, d'après la classification de Robinson, l'enthalpie de vaporisation devrait être d'environ 80 kJ.mol⁻¹ contre 102 kJ.mol⁻¹ pour la valeur expérimentale. De plus, cet écart ne fait que croître avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. En effet, pour l'octacosane, d'après la classification de Robinson l'enthalpie de vaporisation devrait être de 89 kJ.mol⁻¹ contre 151 kJ.mol⁻¹.

Malheureusement aucune justification n'est fournie par Robinson, et ainsi il est très difficile de comprendre pourquoi de tels écarts sont observés avec les mesures expérimentales.

Cette estimation étant fortement entachée d'incertitudes en raison des nombreuses approximations considérées, nous avons exploré dans la section suivante l'influence d'une sous-estimation ou d'une surestimation des enthalpies de vaporisation sur le partage des composés organiques.

a. Influence des enthalpies de vaporisation sur la distribution gaz/particule

Afin d'étudier l'influence des enthalpies de vaporisation sur le partage entre les phases gaz et particulaire nous avons considéré nos 5 précurseurs dont les valeurs expérimentales sont connues. Le même constat peut bien évidemment s'appliquer aux autres espèces.

La distribution gaz/particule est calculée selon deux températures différentes : la première, caractéristique d'un hiver continental (278K) et permettant d'évaluer l'influence maximale sur la distribution des composés organiques entre les deux phases et la seconde, choisie à 288K afin d'avoir une valeur de température moyenne étant donné que toutes les valeurs de références sont établies à 298K. Enfin, d'après les résultats de la méthode de contribution nous avons vu que la fonctionnalisation augmentait en moyenne l'enthalpie de 20 kJ.mol^{-1} , mais avec une variabilité assez importante (entre 10 et 30 kJ.mol^{-1} selon les espèces formées). Nous avons donc conduit ces tests de sensibilité en considérant une incertitude de $\pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La Figure IV-10 présente l'évolution du coefficient de partage des 5 précurseurs au sein de la phase condensée en fonction de la concentration massique de l'aérosol organique pour des températures de 278K (a) et 288K (b).

L'observation de la Figure IV-10 montre tout d'abord que plus la température s'éloigne de la valeur de référence (298K), plus la variabilité du coefficient de partage augmente, ce qui peut engendrer un biais plus important. Si l'on cherche maintenant à quantifier cette influence pour une température de 288K, en utilisant le tetracosane et une concentration de C_{OA} de $1 \mu\text{g.m}^{-3}$, la fraction présente en phase condensée est de 18.2% pour la valeur de référence et respectivement de 16.2% et 20.4% si l'on considère une variation de $\pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Si l'on diminue encore la température de 10K la fraction du précurseur au sein de la phase particulaire est de 59.2% pour la valeur expérimentale et 52.1% et 66.0% pour les bornes d'incertitude. Ainsi le biais observé est négligeable lorsque la température diminue de 10K (erreurs autour 2%) et l'erreur augmente à 7% si la température diminue à nouveau de 10K. Ainsi, ce biais peut potentiellement impacter les situations hivernales mais toujours dans une moindre mesure.

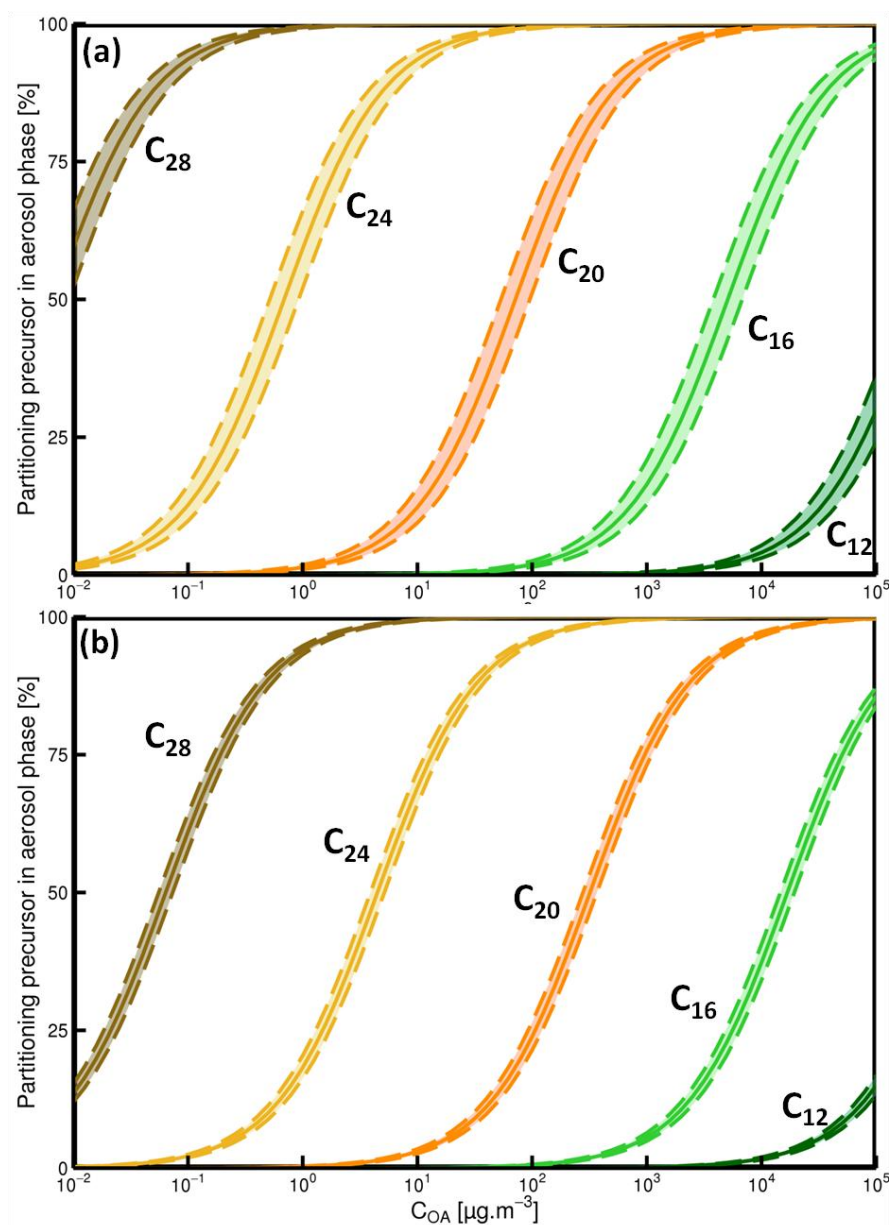


Figure IV-10 - Evolution du coefficient de partage en phase aérosol (%) pour deux températures différentes : 278K (a) et 288K (b) et pour les 5 précurseurs choisis. En trait plein le partage calculé avec l'enthalpie de vaporisation expérimentale et en pointillé le même calcul mais en considérant une augmentation et une diminution de $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sur la valeur expérimentale.

IV / 4. Comparaison aux paramétrisations existantes

Pour évaluer notre schéma réduit, nous avons au préalable comparé ses résultats en OD à deux paramétrisations existantes dans la littérature, fonctionnant sur le principe de la VBS et dédiées à la représentation de l'aérosol organique à partir des émissions de composés organiques. La première de ces deux paramétrisations est celle de Presto et al., (2010), conçue pour la formation d'aérosols organiques secondaires en milieu fort- NO_x également à partir de la famille des n-alcanes allant du dodécane jusqu'à l'heptadécane (C_{12} à C_{17}), et qui a été développée à partir d'études expérimentales conduites en chambre de simulation atmosphérique. L'objectif est donc à partir de conditions

identiques d'évaluer la formation d'AO selon la paramétrisation de Presto et celle que nous venons de développer. Bien évidemment au vue des deux paramétrisations seule la formation d'OA à partir du dodécane et de l'hexadécane est considérée et évaluée. En second lieu nous procéderons à une comparaison du schéma complet à la paramétrisation VBS, même si cette dernière ne considère aucune influence du régime de NOx rencontré sur la formation d'OA.

IV / 4.1. Paramétrisation de Presto

Presto et al., (2010) ont conduit des études en chambre de simulation atmosphérique afin d'étudier la formation des AOS en milieu fort-NOx pour 4 espèces faisant partie de la famille des n-alcanes : décane, dodécane, pentadécane et heptadécane. Les expériences ont été conduites dans une chambre en Téflon de 12 m³ pour une température de 295K et une humidité relative inférieure à 20%. Toutes les expériences ont été conduites pour des concentrations de précurseurs s'étalant de 20 à 580 µg.m⁻³ ce qui - par rapport à la plupart des études de ce type – représente une gamme de concentration plus proche des concentrations atmosphériques qui peuvent être observées, mêmes si celles-ci sont toujours trop importantes. Afin de s'affranchir du dépôt d'aérosols organiques sur les parois, Presto et al. ont corrigé tous les rendements: ceci entraîne une augmentation des rendements mesurés de 10 à 20%. Enfin, il est important de noter que par rapport aux expériences « classiques » qui évaluent en général uniquement le rendement final, Presto et al. ont mesuré la quantité d'AOS produit à plusieurs intervalles de temps durant leur expérience afin d'observer l'évolution temporelle du rendement. Les résultats des expériences montrent que l'heptadécane, qui a été introduit en faibles quantités (5 ppbv), permet d'obtenir un rendement final (après correction des pertes aux parois) de 0.51, ce qui amène une concentration en AOS de 15.4 µg.m⁻³. Ce précurseur présentant la chaîne carbonée la plus longue, les rendements en AOS seront les plus importants. C'est pourquoi Presto a fait le choix de se baser sur ce précurseur pour élaborer sa paramétrisation.

La paramétrisation été développée à partir de ces expériences de laboratoire et repose sur le formalisme VBS, en considérant la formation de 4 produits à partir de l'oxydation d'un précurseur par le radical OH. Chacun des produits représente une classe de volatilité, dont les valeurs centrales correspondent à des concentrations saturantes C* de [0.1, 1, 10 et 100] µg.m⁻³. Le seul paramètre à optimiser est donc la valeur des coefficients stœchiométriques des quatre produits. Une fois l'optimisation réalisée, Presto émet l'hypothèse que les rendements en AOS pour la famille des n-alcanes évoluent de la même manière que les pressions de vapeur saturante, c'est-à-dire qu'ils présentent une dépendance linéaire envers le logarithme de la pression de vapeur saturante. L'adaptation de la paramétrisation aux autres alcanes (C₁₂ à C₁₆) se fait alors simplement en fonction de ce paramètre. Cette paramétrisation présente donc la particularité de ne pas modifier les coefficients stœchiométriques mais uniquement la volatilité des 4 bins. Afin de déterminer les nouvelles volatilités, Presto calcule la concentration saturante de l'espèce selon l'équation suivante :

$$C_{New}^* = \frac{C_{Ref}^*}{b} \quad (IV-11)$$

où C_{Ref}^* est la concentration saturante de l'heptadécane et b est un paramètre empirique qui a été déterminé par interpolation des rendements mesurés du dodécane et de l'heptadécane. Par

définition, b est égal à 1 pour l'heptadécane. Le Tableau IV-12 référence les coefficients stœchiométriques des 4 produits ainsi que les différentes concentrations saturantes à considérer selon le précurseur choisi.

Tableau IV-12 – Configuration de la paramétrisation de Presto permettant de représenter la formation d'AOS pour la famille des n-alcanes en régime fort-NO_x, à partir d'expériences sur l'heptadécane : α représente la valeur des coefficients stœchiométriques pour les quatre produits.

	$C_{12}H_{26}$	$C_{13}H_{28}$	$C_{14}H_{30}$	$C_{15}H_{32}$	$C_{16}H_{34}$	$C_{17}H_{36}$
b	0.031	0.20	0.40	0.59	0.78	1
α_i			C_{New}^*			C_{Ref}^*
0.063	3.2	0.49	0.25	0.17	0.12	0.1
0.089	32.2	4.87	2.50	1.70	1.28	1
0.55	322.6	48.7	25.0	16.9	12.8	10
0.20	3226	487	250	169	128	100

Contrairement à l'approche d'Odum, et même si une seule étape d'oxydation est considérée, cette paramétrisation permet de reproduire l'évolution temporelle de la formation d'AO. C'est en cela qu'elle est particulièrement intéressante à confronter à notre schéma. Pour cela nous avons codé au sein d'un même modèle OD (avec donc les mêmes conditions initiales) les deux paramétrisations, en considérant uniquement la formation d'AO à partir du dodécane et de l'hexadécane, précurseurs communs aux deux approches. Les auteurs précisent que cette paramétrisation ne tient pas compte de l'augmentation de la masse d'AO au cours de l'expérience liée à la présence d'atomes d'oxygène. Pour corriger ce point, nous avons recalculé les coefficients stœchiométriques des 4 produits afin de restituer la concentration massique totale. La recommandation de Presto est que la somme des coefficients stœchiométriques soit environ égale à 1.2. Pour répartir de manière homogène la masse supplémentaire induite par la présence des atomes d'oxygène, tous les coefficients stœchiométriques ont été recalculés de la manière suivante :

$$\alpha_i^{New} = \frac{\alpha_i}{\sum \alpha_i} \times 1.2 \quad (IV-12)$$

On note que la somme des coefficients stœchiométriques, $\sum \alpha_i$, est ici inférieure à 1 ce qui laisse supposer qu'une fraction est présente au sein de classes de plus forte volatilité, du fait très certainement du processus de fragmentation.

Les conditions initiales nécessaires pour conduire la comparaison sont la concentration du radical OH, la concentration des précurseurs et la concentration de C_{OA} dans laquelle les simulations sont conduites. L'approche de Presto étant développée pour un régime fort-NO_x nous avons considéré une concentration du radical OH de $2 \cdot 10^6$ molec.cm⁻³ (cf. IV/ 2.2.a). Afin d'étudier le comportement à différentes C_{OA} nous avons décidé de considérer - comme pour les simulations précédentes - 3 valeurs : $C_{OA} = 0.1, 1$ et $10 \mu\text{g.m}^{-3}$. Enfin, cette valeur étant fixée tout au long de l'expérience nous avons imposé une concentration initiale très faible de précurseur (10 pptC), afin d'éviter d'avoir à prendre en compte l'évolution de la C_{OA} au cours de l'expérience.

Avant de discuter les résultats, il est important de préciser que les expériences nécessaires au développement de la paramétrisation de Presto ont été réalisées à une température de 295K contre 298K pour notre approche. Néanmoins nous n'avons pas jugé pertinent d'appliquer la relation de

Clausius-Clapeyron pour une si faible variation de température. Un autre paramètre diffère entre ces deux approches, il s'agit de l'humidité relative : inférieure à 20% dans les expériences de Presto, elle est de 70% (plus réaliste) dans nos simulations. Il est reconnu qu'une humidité plus importante conduit à des rendements en AOS plus grands, en raison de l'atteinte d'un degré d'oxydation plus important dans la matière organique du fait de l'oxydation en phase aqueuse des composés organiques notamment (Ervens et al., 2011). Toutefois ces processus n'étant pas inclus dans GECKO-A l'humidité relative ne peut jouer un rôle sur la formation d'AOS dans le schéma explicite.

La Figure IV-11 présente les comparaisons menées pour le dodécane (a) et l'hexadécane (b) en régime fort-NO_x. L'analyse des résultats de cette comparaison montre que, quel que soit le précurseur considéré, les concentrations massiques d'AOS produites par le modèle sont toujours plus faibles avec la paramétrisation de Presto, à l'exception du cas de l'hexadécane dans la situation où C_{OA} vaut 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Il est important de noter que cette sous-estimation est d'autant plus importante que la C_{OA} est faible. Si l'on s'attarde maintenant sur l'évolution temporelle, ce qui est considéré par les deux approches, notre modèle prédit une cinétique de production d'aérosol organique d'autant plus rapide que la concentration d'aérosol organique est forte, ce qui semble également prédit par le modèle de Presto. Toutefois, les concentrations d'AOS en début de simulation sont beaucoup plus faibles pour la paramétrisation de Presto. Enfin les rendements finaux sont atteints plus vite avec notre schéma. Ainsi, confronté à l'expérience de chambre de Presto, notre schéma réduit tend à surestimer la formation d'AOS, notamment lorsque les C_{OA} sont très faibles.

La pertinence de l'approche explicite par rapport à l'expérience doit bien sûr être questionnée. Toutefois les auteurs reconnaissent que malgré plusieurs mesures de rendement effectuées tout au long de l'expérience, elles ne permettent pas de couvrir toute la gamme de C_{OA} . En effet, le premier point expérimental n'intervient que pour une C_{OA} de 2.5 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Ainsi l'évolution temporelle et les rendements d'AOS produits pour des C_{OA} inférieures à cette valeur sont également sujets à discussion. De plus, Presto et al. tiennent compte des pertes aux parois, mais uniquement celles procédant par dépôt direct des aérosols. Or récemment, Matsunaga et Ziemann (2010) ont mis en avant le fait qu'une perte importante de la fraction gazeuse par absorption sur les parois se produit dans les chambres de simulation atmosphériques en téflon. Ceci réduirait d'autant leur oxydation en composé moins volatils et pourrait par conséquent impacter et réduire fortement les rendements en AOS, ce qui tendrait à rapprocher les résultats des deux approches.

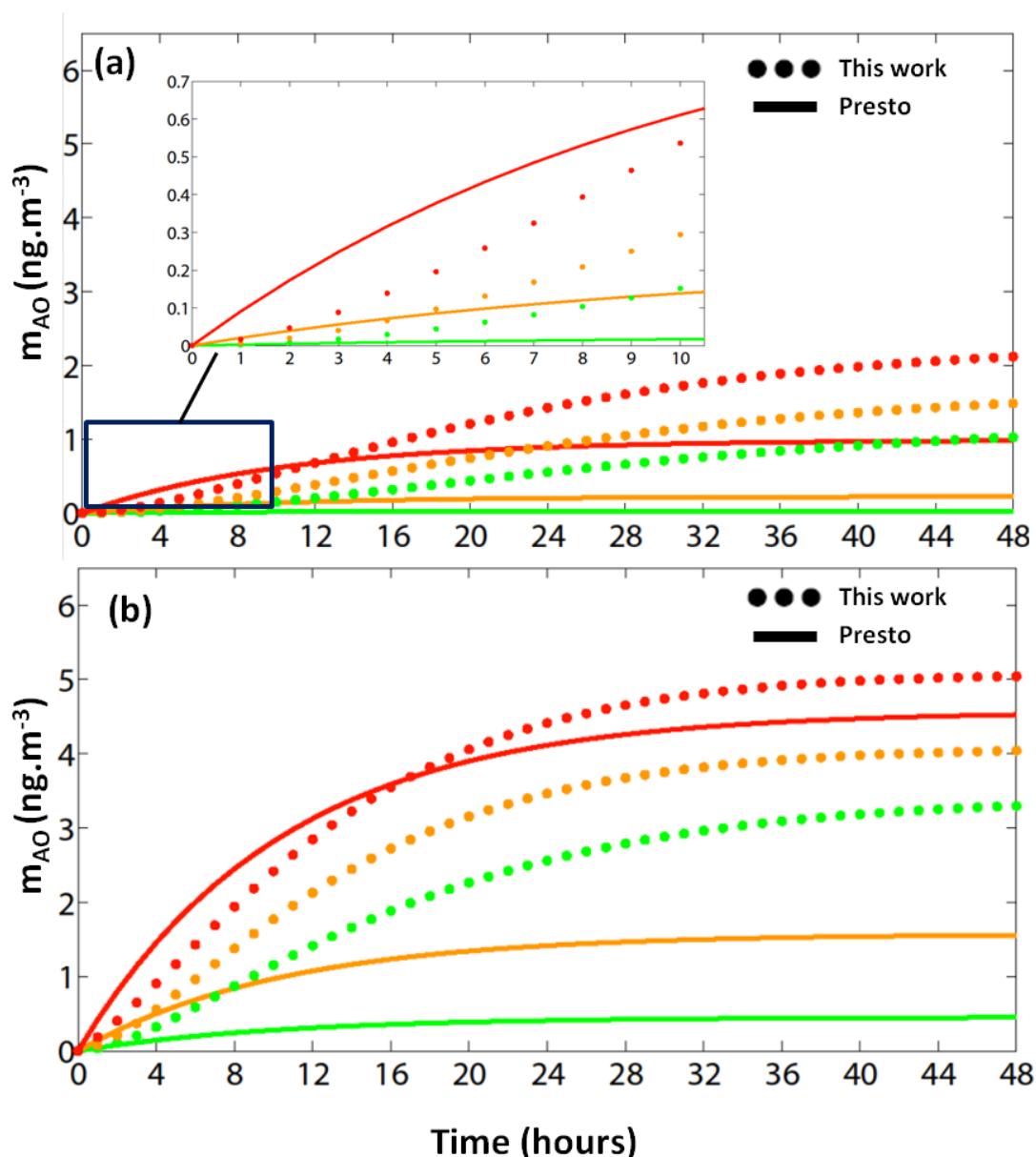


Figure IV-11 - Comparaison de la formation d'aérosol organique secondaire en fonction du temps calculée en OD à partir de l'oxydation d'un précurseur avec l'approche explicite réduite (traits pointillés) et la paramétrisation de Presto et al., (2010) (traits pleins). Les graphiques correspondent au dodécane (a) et à l'hexadécane (b). Le vert, l'orange et le rouge représentent respectivement des C_{OA} de 0,1-1 et 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Ces approches ont été conçues sur des concepts très différents, la première à partir de l'état de l'art des connaissances et la seconde à partir d'expériences en chambre de simulation. Toute la difficulté de les comparer réside dans la divergence des hypothèses faites et des conditions qui ont été choisies pour produire les schémas : il est en effet très difficile d'amener les deux approches sur un terrain de validation commun sans sortir du cadre des conditions dans lesquelles elles ont été conçues. Ainsi, si l'on considère une C_{OA} de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, zone autour de laquelle les rendements temporels ont été mesurés (2 à 15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ environ) et à laquelle l'approche réduite a été construite, les deux approches semblent converger pour l'hexadécane. Mais elles divergent en revanche fortement pour le dodécane. Sur ce point nous pouvons penser que l'hypothèse utilisée par Presto

pour extrapoler les rendements d'AOS en fonction de la longueur de la chaîne devient critiquable lorsque la longueur de la chaîne diminue fortement.

IV / 4.2. Comparaison à l'approche VBS

Nous allons maintenant confronter notre modèle à l'approche VBS classique qui est à l'heure actuelle utilisée dans de très nombreux CTM. Contrairement à la section précédente, l'approche explicite réduite que nous évaluons ici comprend l'intégralité des schémas chimiques mentionnés dans le Tableau IV-10. La paramétrisation VBS que nous avons intégrée dans le modèle de boîte se base sur les travaux de Shrivastava et al. (2008) dans la section I-3.5. Sachant que les auteurs considèrent une constante cinétique de $4.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour représenter le vieillissement photochimique de l'aérosol organique et une augmentation en masse de l'AO de 7,5% à chaque étape d'oxydation afin de rendre compte de la présence d'atomes d'oxygène dans la matière organique oxydée. Dans les simulations, la concentration du radical OH a été fixée à $2.50 \cdot 10^6 \text{ molec.cm}^{-3}$ et la concentration initiale de l'aérosol organique primaire a été fixée à 25 pptC ce qui correspond à environ 15 ng.m^{-3} . Cette valeur de 25 pptC a été utilisée afin de répartir les 250% d'émissions (SVOC+IVOC) selon la distribution de la Figure IV-2. La C_{OA} est ici fixée à $10 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ afin de la considérer constante tout au long de la simulation, mais également parce que nous avons vu dans la section précédente que le modèle pouvait partiellement s'accorder aux mesures expérimentales autour de cette valeur. Enfin, puisque le formalisme VBS ne tient pas compte de l'influence du régime de NOx sur la formation d'AOS issu de l'aérosol organique primaire, nous présentons séparément les concentrations massiques provenant des schémas bas-NOx et fort-NOx. La Figure IV-12 illustre les résultats de cette étude comparative.

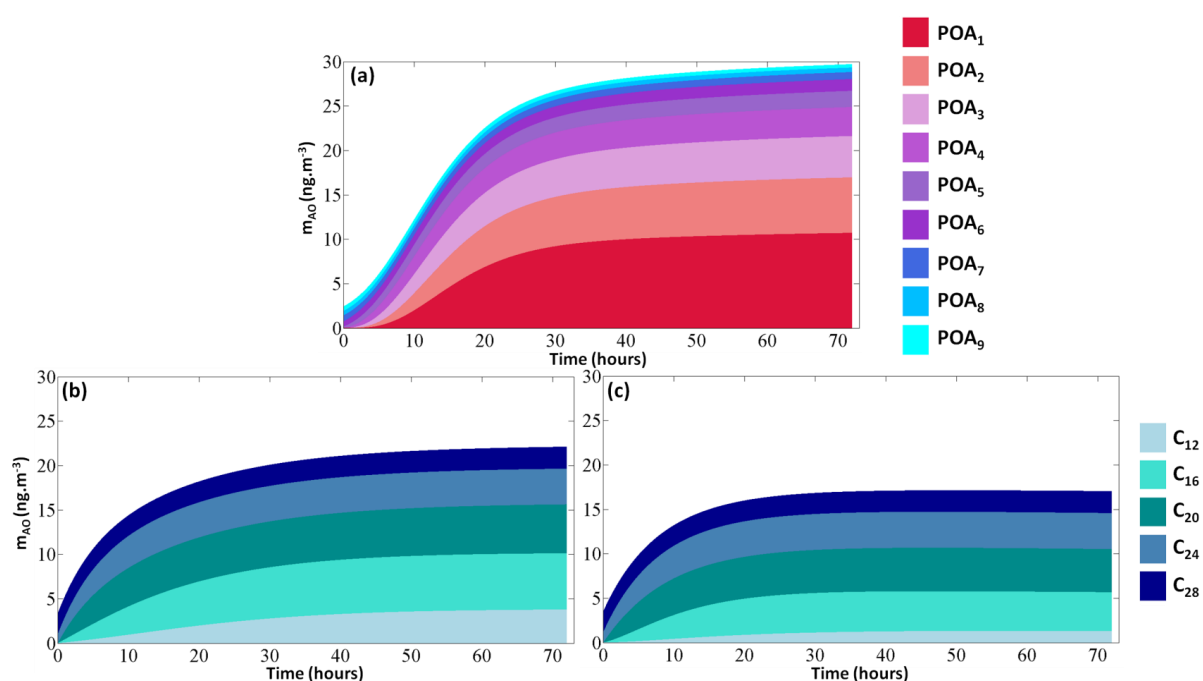


Figure IV-12 – Evolution des concentrations massiques en aérosol organique simulées avec un formalisme VBS (a), et avec la paramétrisation réduite issue du schéma explicite en milieu Bas-NOx (b) et Fort-NOx (c). Chaque couleur indique la contribution du précurseur et de ses produits d'oxydation à la formation d'aérosol organique.

L'évolution temporelle des concentrations massiques d'aérosol organique simulées à l'aide du formalisme VBS est représentée sur la figure (a). La contribution de chaque classe de volatilité et de ses produits d'oxydation à l'AOS final y est indiquée. Les figures (b) et (c) représentent le même processus de production d'AOS à partir de notre paramétrisation réduite, respectivement pour les régimes bas-NOx et fort-NOx.

Dans l'ensemble, les résultats traduisent un important vieillissement photochimique de l'aérosol à l'échelle de 30 heures environ. La confrontation des deux approches montre que même en considérant pour notre schéma réduit les conditions les plus favorables à la formation d'AO (à savoir les conditions bas-NOx), c'est le modèle VBS qui restitue une quantité d'AO beaucoup plus importante. Ainsi, les concentrations massiques d'AO au bout de 72h sont de 30 ng.m⁻³ pour l'approche VBS contre respectivement 22 et 17 ng.m⁻³ pour les régimes bas-NOx et fort-NOx. Si l'on regarde plus en détails la contribution de chaque bin de volatilité, on remarque que dans l'approche VBS les émissions de composés organiques correspondantes aux deux classes de volatilité les plus fortes contribuent à environ 50% de la masse d'aérosol organique maximale formée durant la simulation. Si l'on fait le parallèle avec notre schéma, le premier bin (POA₁) en termes d'émission est directement comparable au dodécane (C₁₂). Or en régime fort-NOx la formation d'AOS due à ce précurseur est négligeable tandis qu'en régime bas-NOx elle n'est que de 4 ng.m⁻³ (environ 18%), contre 11 ng.m⁻³ (environ 33%) pour l'approche VBS. La contribution primaire de ce composé à l'AO est en outre négligeable en raison de sa forte volatilité. La spéciation des apports à l'AOS diverge donc très fortement entre les deux approches. Pour expliquer cet écart, il faut regarder la constante cinétique utilisée en VBS aussi bien pour reproduire l'oxydation des AOP que celle des composés secondaires qui est de 4.10⁻¹¹ cm³.molec⁻¹.s⁻¹. Or la constante cinétique du dodécane, l'espèce représentative du bin de plus forte volatilité, est en réalité 3 fois plus faible (1.32 10⁻¹¹ cm³.molec⁻¹.s⁻¹). Elle pourrait favoriser une oxydation plus rapide des précurseurs des bins de forte volatilité, et ceci pourrait expliquer la forte contribution de cette classe de volatilité à l'AO dans l'approche VBS.

Enfin, si l'on se concentre sur les premières heures de simulation, notre modèle contribue à une formation plus rapide des aérosols organiques que l'approche VBS malgré le constant précédent.

Ceci peut s'expliquer par le nombre d'étapes d'oxydation considéré. En effet le schéma réduit considère jusqu'à 4 générations pour le dodécane contre 8 générations pour le bin de plus forte volatilité. Par conséquent, la formation de composés suffisamment peu volatils pour se partager en phase aérosol est potentielle plus long. Ainsi au sein du CTM, le modèle développé pourrait contribuer à une plus grande formation d'AO aux alentours des zones sources que si l'on considérait l'approche VBS. A l'inverse, la VBS contribuerait potentiellement plus fortement aux concentrations d'AO dans les panaches anthropiques lors du transport longue-distance.

Si l'on fait le parallèle avec les conclusions observées avec la paramétrisation de Presto basée sur des données expérimentales, l'approche VBS pourrait surestimer très fortement la formation d'AO dans les modèles de qualité de l'air. Dans l'approche VBS, on peut notamment questionner le choix d'appliquer une augmentation de la masse de 7,5% à chaque réaction. En effet, ce nombre est associé à l'ajout d'un atome d'oxygène sur un C₁₅, mais cet ajout d'OA pourrait être fortement surestimé pour les bins de plus faibles volatilités qui d'après leur concentration saturante sont plutôt caractéristiques de composés à chaîne longue (C₂₀ et plus).

Développement d'un module de production d'AOS à partir de COV lourds

Avant de pouvoir aller plus loin dans les comparaisons il serait intéressant que soient poursuivis les travaux de Presto, qui s'intéressent à la temporalité de la formation d'OA : l'objectif étant d'implémenter ce type de travaux dans un CTM, il est essentiel que l'évolution temporelle soit fiable afin de ne pas biaiser la distribution spatio-temporelle des concentrations d'AO autour des zones urbaines.

V - Implémentation et évaluation du module de formation d'aérosols organiques

La paramétrisation développée et présentée en détails dans le chapitre précédent a été implémentée dans le modèle CHIMERE afin d'être évaluée sur sa production spatio-temporelle d'AO. Les principaux objectifs de ce travail sont de caractériser à la fois son impact sur la formation et l'évolution de panaches anthropiques à proximité des sources mais également sur de plus longues distances. Pour mener à bien cette étude, j'ai intégré au module d'AOS de CHIMERE les schémas chimiques (IV.10) développés pour la représentation de l'AOP dans chaque régime de NO_x. De plus, tous les paramètres nécessaires pour représenter le partage des précurseurs et de leurs produits d'oxydation entre les phases gazeuse et particulaire (via leurs pressions de vapeur saturante et enthalpies de vaporisation) ont été renseignés et sont donnés en annexe B.

Le chapitre 5 est organisé en 3 sections. La première de ces trois sections présente les différents domaines de simulation ainsi que la campagne de mesures retenue pour l'étude. La seconde section est consacrée à une confrontation directe des deux versions du modèle aux données de terrain issues de la campagne. Enfin la dernière section s'attache à la comparaison des résultats des deux versions du modèle sur l'ensemble des trois domaines d'études, afin d'explorer leurs différences quant à la restitution du vieillissement de la masse d'organique depuis la proximité des sources jusqu'à plusieurs centaines de kilomètres sous le vent des sources.

V / 1. Description des éléments nécessaires à la comparaison mesure-modèle

V / 1.1. Les émissions

L'inventaire d'émissions que nous avons utilisé pour conduire cette étude a été fourni par l'institut TNO (van der Gon et al., 2010) et par l'Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air Airparif. L'inventaire EMEP combiné à celui du Laboratoire d'Aérodologie pour la spéciation à l'émission de la matière particulaire, souvent utilisés avec CHIMERE, n'ont pas été retenus en raison de leur plus faible résolution numérique : $0.5 \times 0.5^\circ$ et $0.25 \times 0.25^\circ$ respectivement contre $0.125 \times 0.0625^\circ$ (soit $\approx 7 \times 7$ km) pour celui du TNO. En outre l'inventaire TNO présente un atout majeur qui est que les émissions de la région parisienne ont été fournies par Airparif avec une résolution de $1 \text{ km} \times 1 \text{ km}$ puis intégrées à l'inventaire à la place des données TNO. C'est un choix qui a déjà fait dans l'équipe pour des études sur la production d'AO en région parisienne. Afin d'en apprécier l'impact, Zhang et al. (2013) avaient alors mené une étude comparative de ces deux jeux d'émissions sur la période du mois de Juillet 2009 pour l'Île-de-France. Elle a montré que l'inventaire Airparif / TNO (auquel on peut *a priori* accorder un plus grand crédit parce que produit en bottom-up avec une expertise locale forte) préconise des concentrations d'AOP inférieures d'un facteur 3 par rapport à celui du LA sur Paris. L'effet est donc majeur, on peut s'attendre à ce que l'amélioration s'exprime autant en amplitude qu'en localisation, notamment pour ce qui relève du trafic routier et des industries.

L'objectif ici est d'améliorer à nouveau cet inventaire par la prise en compte d'une matière organique primaire couvrant plusieurs ordres de grandeur de volatilité, afin de pouvoir l'utiliser avec la version modifiée de CHIMERE. Ainsi, à partir de cet inventaire, deux grilles d'émissions anthropiques ont été générées et sont présentées sur la Figure V-1 : à gauche l'inventaire d'émissions utilisé pour la simulation de référence et considérant l'AOP comme non volatil, et à droite l'inventaire d'émissions utilisant la distribution de Robinson adaptée à nos 5 précurseurs précédemment identifiés.

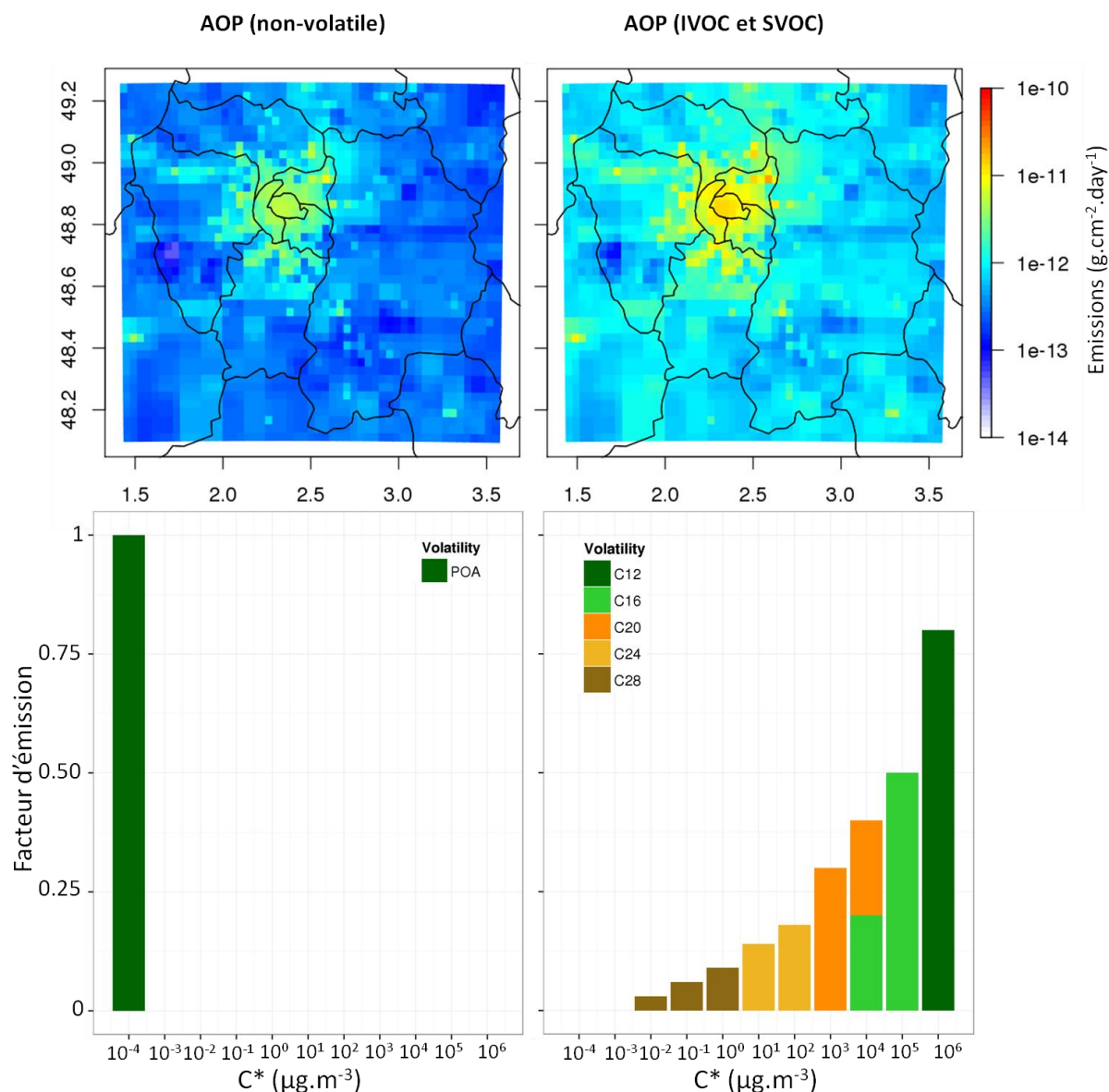


Figure V-1- Emissions moyennes journalières (en haut) et distribution en volatilité des aérosols organiques primaires (en bas) dans la version de référence considérant l'AOP sous forme particulaire (à gauche) et dans la version considérant l'existence d'IVOCs et de SVOCs (colonne de droite, cumul des émissions gazeuses et particulaires) pour le domaine régional centré sur Paris, pour le mois de juillet.

Pour la simulation de référence, toute la matière organique primaire est regroupée au sein d'une seule et même espèce particulaire, toute sa masse étant émise directement et intégralement en phase particulaire comme illustré par l'histogramme de gauche (Figure V-1) au sein d'une classe de

très faible volatilité ($C^* \leq 10^{-4} \mu\text{g.m}^{-3}$). Pour la simulation intégrant la nouvelle paramétrisation, nous avons ajouté des émissions à l'AOP afin de rendre compte de l'absence de représentation d'une partie volatile dans les inventaires d'émissions dits traditionnels. En effet, selon Robinson, il faut considérer un facteur 2.5 sur les émissions d'AOP par rapport à la référence afin de représenter aussi bien les SVOCS que les IVOCS non recensés. Ceci revient à avoir un rapport $\text{SVOC}/\text{AOP}_{\text{ref}}$ de 1. Nous avons procédé à cette modification et distribué la matière émise dans nos 5 espèces modèles.

Si l'on s'attarde sur la représentation spatiale des émissions moyennes journalières pour le mois de Juillet (représentant les émissions totales d'AOP), on observe comme attendu une augmentation des quantités émises d'AOP, mais il faut ensuite tenir compte des propriétés de saturation des 5 espèces émises pour définir si l'émission sera effectuée sous forme gazeuse ou particulaire : de ce fait, la masse présente sous forme particulaire à l'émission n'est pas nécessairement plus importante que dans le cas de référence. *A fortiori*, comme nous pouvons l'observer sur l'histogramme de droite, les facteurs d'émissions les plus importants sont associés aux espèces les plus volatiles et par conséquent seule une oxydation photochimique avancée peut amener ces précurseurs à contribuer à une masse plus importante d'aérosol organique.

V / 1.2. Les domaines de simulation

Afin de répondre aux questions de devenir des panaches, nous avons considéré des domaines de simulation plus larges que la seule région parisienne, couvrant jusqu'à l'Europe centrale et occidentale comme illustré par la Figure V-2. Toutefois, si à petite échelle l'utilisation d'un domaine finement résolu est essentielle, étendre à tout le continent des domaines de simulation à haute résolution constitue un réel obstacle en termes de temps et de capacités de calcul. C'est pourquoi nous avons travaillé avec des domaines imbriqués : le domaine qui couvre l'Île-de-France (appelé par la suite IDF3, en gris sur la Figure V-2b) a été défini avec une résolution d'approximativement $3 \times 3 \text{ km}$.

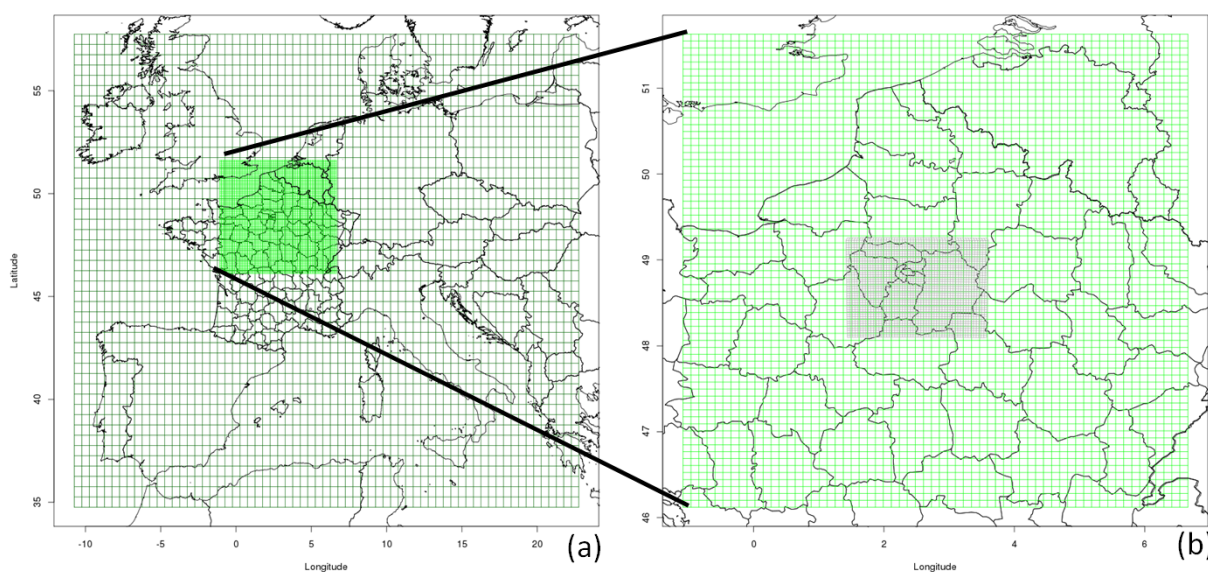


Figure V-2– Domaines de simulations : en noir le domaine CONT3 ($0,5 \times 0,5^\circ$), en vert le domaine GN9 ($9 \times 9 \text{ km}$) et en gris le domaine IDF3 ($3 \times 3 \text{ km}$).

Afin d'étudier le vieillissement photochimique ainsi que le transport des particules émises sur plusieurs centaines de kilomètres avec une résolution aussi grande que possible, nous avons défini un domaine appelé GN9 (approximativement 9 x 9 km, tracé en vert sur les deux figures) puis un domaine continental CONT3 (résolution 0.5 x 0.5°, présenté en noir sur la Figure V-2a). Chaque domaine est utilisé comme domaine de forçage, c'est-à-dire fournissant des champs de concentration aux limites, pour le domaine de résolution supérieure qu'il englobe. Ainsi IDF3 est contraint aux limites par GN9, lui-même contraint par le domaine CONT3. Pour ce dernier domaine, les conditions aux limites proviennent de données climatologiques issues d'un modèle global, en l'occurrence LMDZ. Le domaine CONT3 sera utilisé pour analyser le transport et l'évolution des masses d'air loin des sources, tandis que le domaine IDF3 sera utilisé pour la confrontation des différentes versions du modèle aux observations intensives de la campagne MEGAPOLI.

V / 1.3. La campagne de terrain MEGAPOLI

a. Les sites de mesure

Cette campagne s'inscrivait dans le cadre du projet européen FP7 MEGAPOLI (*Megacities : Emissions, urban, regional, and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation*) (voir Baklanov et al., 2010). Elle avait pour principal objectif de caractériser l'aérosol et tout particulièrement sa composante organique, au sein de l'agglomération parisienne. Deux campagnes de mesures intensives ont été conduites sur l'Île-de-France en été lors du mois de juillet 2009 et en hiver du 15 janvier au 15 février 2010. Trois sites fixes (SIRTA, LHVP et GOLF) ont été retenus pour conduire des analyses finement résolues temporellement (plusieurs mesures par heure). La localisation de ces trois sites est présentée sur la Figure V-3.

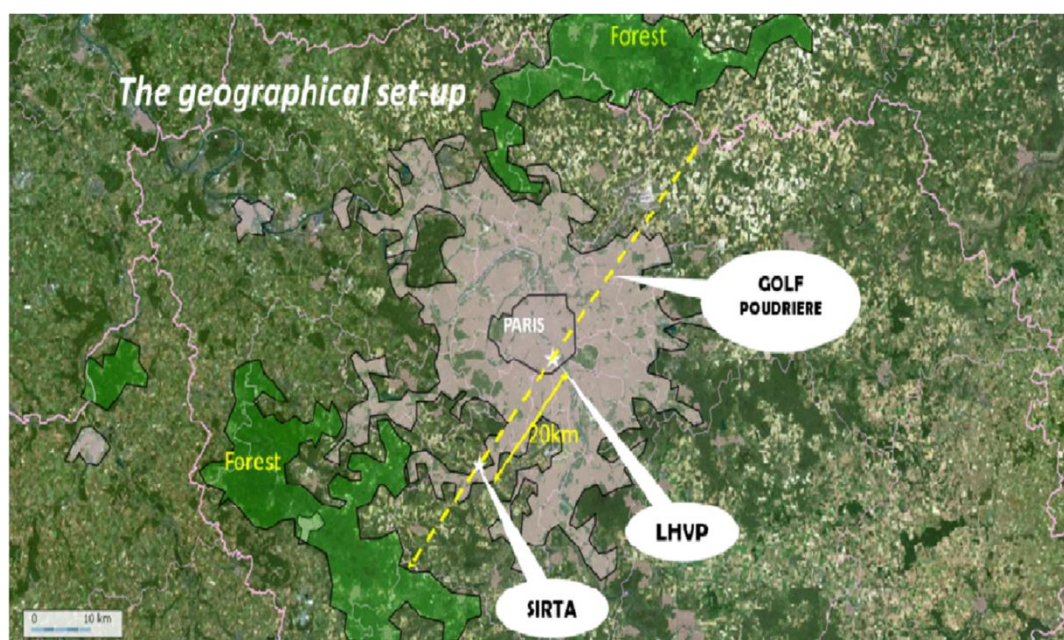


Figure V-3 – Localisation des trois sites fixes (SIRTA, LHVP et GOLF) lors de la campagne MEGAPOLI.

Le site du LHVP (Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris) est situé dans le 13^{ème} arrondissement de Paris sur le toit du bâtiment et est référencé par AirParif comme un site urbain. Le bâtiment du LHVP est situé à proximité d'un parc et à 400 m de la place d'Italie où le rejoignent 7 grandes avenues (Freutel et al., 2013). Toutefois le positionnement en hauteur du capteur permet de s'affranchir d'une trop grande proximité aux passages instantanés de véhicules et évite d'échantillonner en milieu confiné, ce qui permet d'obtenir une bonne représentativité de l'atmosphère urbaine de fond.

Le site du SIRTA (Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique) est une station suburbaine située à 14km au sud-ouest de Paris. Le site est entouré en partie par des champs (à l'Ouest et au Nord-ouest) et on trouve dans les autres directions des villes de la banlieue parisienne (Massy, Palaiseau) distants de 1 à 3km. Les principaux axes routiers se situent entre 3 et 6 km tandis qu'une route moins fréquentée se trouve à 200 mètres de la station (Freutel et al., 2013).

Le site du GOLF est également une station suburbaine située dans le golf départemental de la poudrerie au nord-est de Paris. La station de mesure est installée sur un parking entouré au Nord par le golf et un parc arboré. Au sud de la station, à environ 30 mètres, se trouve une route de fréquentation moyenne (Freutel et al., 2013).

b. Mise en œuvre d'une comparaison mesure-modèle

Pendant toute la période de la campagne, les concentrations en aérosol organique ont été mesurées à l'aide d'un AMS. De plus, afin d'identifier l'origine et les sources potentielles d'AO, une analyse de type PMF a été appliquée à ces observations afin d'identifier la fraction associée à l'aérosol organique primaire (HOA) et celle associée à l'aérosol organique secondaire (OOA). La campagne MEGAPOLI permet ainsi une analyse fine de la fraction organique de l'aérosol et de sa distribution primaire/secondaire. Nous avons décidé de confronter nos sorties de modèles aux données d'observation provenant de ces trois sites au sol, pour les campagnes d'été et d'hiver. Dans un premier temps, les conditions météorologiques et les niveaux de pollution mesurés et simulés seront discutés. Enfin une attention particulière sera portée à l'évolution de la matière organique et à sa spéciation primaire/secondaire afin de confronter aux observations le modèle de référence, ainsi que le modèle incluant la paramétrisation que nous avons développée. Afin d'apporter des éléments statistiques pour la comparaison des deux versions de modèles plusieurs outils statistiques standard ont été utilisés. Les modes de calculs sont rappelés ci-dessous:

- Biais moyen (MB):

$$MB = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (m_i - o_i)$$

- Biais moyen normalisé (NMB) :

$$NMB = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (m_i - o_i)}{\bar{o}}$$

- Erreur quadratique moyenne (RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (m_i - o_i)^2}$$

- Erreur quadratique moyenne normalisée (NRMSE) :

$$NRMSE = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (m_i - o_i)^2}}{\bar{o}}$$

- Coefficient de corrélation (R) :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})(o_i - \bar{o})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2 \sum_{i=1}^n (o_i - \bar{o})^2}}$$

où m_i et o_i sont respectivement les variables modélisées et observées au temps i . De la même manière, \bar{m} et \bar{o} représentent les valeurs moyennes des variables sur l'ensemble de la période.

V / 2. Campagne d'été MEGAPOLI

V / 2.1. Conditions météorologiques durant la campagne

Afin de décrire l'épisode et sa restitution par le modèle, nous avons utilisé les paramètres météorologiques fournis par le Site Instrumental de Recherche par Télédétection (température à 2 mètres, humidité relative, vitesse et direction du vent à 10 mètres et hauteur de couche limite). Pour les deux autres sites (GOLF et LHVP) un tel suivi des paramètres météorologiques n'était en effet pas disponible. La Figure V-4 présente la comparaison des observations météorologiques aux simulations WRF utilisées par CHIMERE, tandis que les résultats statistiques sont donnés dans le Tableau V-1.

La période d'étude de la campagne est caractérisée les premiers jours (1^{er} au 2 juillet) par un épisode anticyclonique. En effet, de fortes températures sont enregistrées en journée (32°C) et restent importantes la nuit (22°C), et les mesures montrent des vents faibles tournants (inférieurs à 2 m.s⁻¹). C'est une situation favorisant la recirculation de masses d'air peu diluées et la formation d'une pollution primaire localement et photochimique à échelle régionale. Durant le reste du mois, on observe essentiellement des vents d'Ouest alternant avec quelques vents de Sud, Sud-est (à l'échelle d'une à deux journées). Par vent d'Ouest les températures sont en général plus basses (20 à 25°C en moyenne) et l'amplitude des variations journalières est moins grande. Les vents de Sud correspondent à des périodes plus chaudes comme celles des journées du 16 et 21 juillet. Sur l'ensemble de la période les vitesses de vents sont anti-corrélées aux températures et varient entre 2 et 8 m.s⁻¹. On relève notamment deux périodes fortement ventées (vent d'Ouest) du 7 au 10 et du 17 au 19 juillet, qui sont en outre particulièrement fraîches pour la saison, avec une faible amplitude thermique. L'humidité relative (entre 40 et 90%) présente des cycles diurnes dont l'amplitude et les valeurs extrêmes sont fonction des types de périodes mais ne montrent pas de différences très marquées d'une situation à l'autre. Pour ce qui est de la hauteur de la couche limite, les observations indiquent qu'elle atteint en moyenne des maxima diurnes de 1500 à 2000m sur l'ensemble de la

période, avec des valeurs hautes (jusqu'à 3000m) qui coïncident la plupart du temps avec les vents de Sud/Sud-est.

Le modèle météorologique capture très bien l'évolution diurne et l'amplitude thermique de cette période ($R=0.89$) avec un léger biais positif ($+1.6^{\circ}\text{C}$) presque systématique, qui n'empêche cependant pas la restitution de l'alternance des différentes situations météorologiques de la campagne. De même, il sous-estime légèrement les valeurs d'humidité relative (-14.9%) mais propose des cycles diurnes et un coefficient de corrélation ($R = 0.74$) pertinents par rapport à la mesure et présente une anti-corrélation attendue avec la température. Il reproduit également de manière satisfaisante la direction du vent ($\text{NRMSE} = 27.3\%$) et les alternances de direction de vents enregistrées ($R=0.58$). En revanche, les vitesses de vent sont systématiquement surestimées ($+1.8 \text{ m.s}^{-1}$).

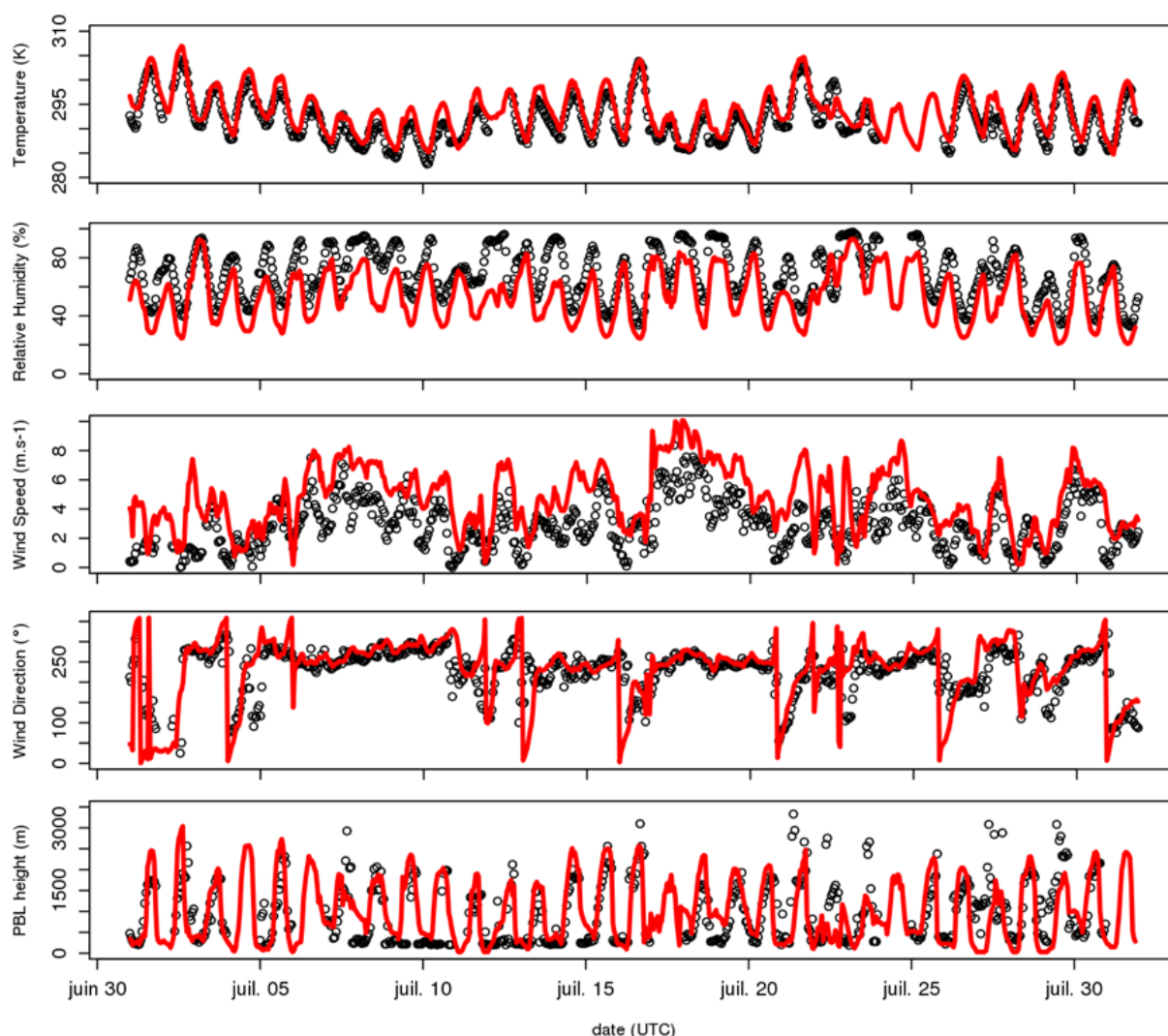
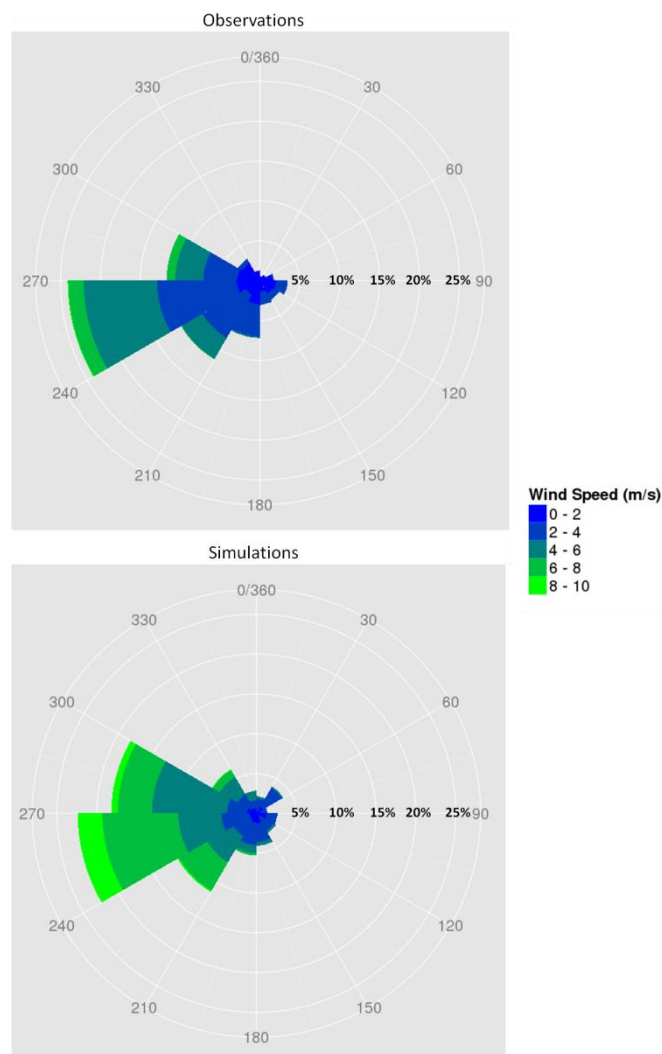


Figure V-4 – Paramètres météorologiques mesurés (points noirs) et simulés (ligne rouge) à la station SIRTa. La température, l'humidité relative, la vitesse et la provenance du vent ainsi que la hauteur de la couche limite (PBL) sont reportés ici avec une résolution horaire.

Tableau V-1– Résultats statistiques de comparaison mesure-modèle pour les paramètres météorologiques des simulations WRF durant la campagne d'été.

Site SIRT, Palaiseau	MB	NMB (%)	RMSE	NRMSE (%)	R
Température (°C)	+1.6	+0.5	2.7	0.9	0.89
Humidité Relative (%)	-14.9	-21.7	19.4	28.3	0.74
Vitesse du vent (m.s^{-1})	+1.8	+61.6	2.4	79.5	0.72
Direction du vent (°)	+6.8	+3.0	62.2	27.3	0.58
Hauteur de la couche limite (m)	+37.2	+3.8	644.8	66.4	0.61

Au vu de la description des sites, il est peu probable que les stations soient particulièrement à l'abri du vent, et il est plus probable que ce soit un biais du modèle météorologique. Cela pourrait conduire à un mélange des polluants légèrement plus efficace qu'en réalité, et ainsi entraîner une sous-estimation des concentrations les plus fortes. Et ceci particulièrement les journées du 1^{er} et 2 juillet où le modèle prévoit des vents modérés ($1 \text{ à } 4 \text{ m.s}^{-1}$) alors qu'ils sont très faibles (inférieurs à 2 m.s^{-1}), simulant une situation plus instable que celle observée sur le terrain. Nous avons regardé plus en détail la vitesse et la direction du vent modélisées, qui sont des paramètres essentiels pour bien représenter la dispersion des polluants gazeux et particulaires et le transport de panaches vers les sites de mesure. Nous avons reporté en Figure V-5 les roses des vents de la campagne MEGAPOLI, en classant la provenance du vent en 12 sections (angles de largeur 30°).


 Figure V-5 - Roses des vents observée (en haut) et simulée (en bas) pour le site du SIRT : provenance (°) et vitesse du vent (en couleurs, m.s^{-1}) durant la campagne d'été MEGAPOLI. La fréquence est indiquée ici en pourcentage.

Ce type de graphique permet de rendre compte à la fois de la fréquence d'une catégorie de vent (exprimée en pourcentage du temps) et des vitesses de vent qui lui sont associées (en couleur, m.s^{-1}). D'après cette figure, que ce soit pour les observations (en haut) ou les simulations (en bas), les vents proviennent majoritairement du secteur Ouest/Sud-ouest, à hauteur de 34% du temps dans les observations contre 30% dans les simulations WRF, ce qui peut être considéré comme satisfaisant. Toutefois, le modèle surestime un peu plus fortement la fréquence des vents provenant du secteur Ouest/Nord-ouest (22% contre 16% pour les observations). En conséquence, il sous-estime la fréquence de masses d'air originaires des secteurs Est à Sud. Statistiquement ces résultats conduisent à une valeur de NRMSE de 27.3% mais à un biais moyen et moyen normalisé faibles (+6.8° et +3%). Ceci implique une compensation des erreurs et tend à éliminer l'hypothèse d'un biais systématique dans la direction du vent simulée, en faveur d'un besoin d'améliorer la précision du modèle dans la restitution des secteurs d'origine du vent. Toutefois, le graphique précédent indique que les divergences ont principalement lieu au moment des changements de direction du vent, qui ne sont pas toujours parfaitement corrélés en temporalité, mais on voit que les situations météorologiques avant et après transition sont bien caractérisées par le modèle. Le coefficient de corrélation un peu éloigné de 1 ($R=0.66$) traduit ce phénomène. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le modèle tend à surestimer la vitesse des vents de près de 2 m.s^{-1} ce qui a pour conséquence de décaler d'une classe toutes les valeurs simulées par rapport aux mesures mais permet de restituer une distribution réaliste des vitesses de vent en fonction de leur origine.

La hauteur de couche limite est un paramètre qui traduit la dispersion des polluants sur la verticale, ainsi que l'amplitude du brassage des émissions avec la troposphère continentale. Son cycle diurne moyen pendant la campagne est reporté dans la figure ci-dessous.

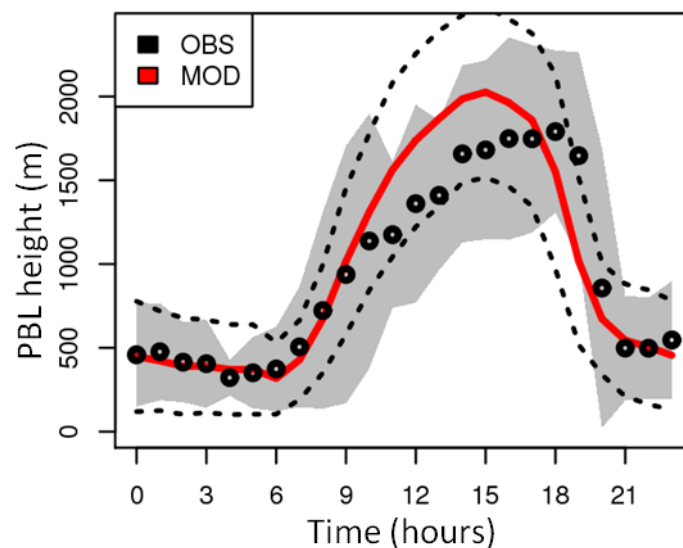


Figure V-6 - Evolution journalière moyenne de la hauteur de la couche limite, les points noirs représentant les données d'observations et la ligne rouge la simulation WRF. La zone grisée et la zone encadrée par des lignes pointillées représentent respectivement l'écart-type associé aux mesures et aux modèles.

Malgré son importance dans le développement des épisodes de pollution, ce paramètre reste difficile à caractériser, tant par la mesure que par les modèles. En effet, il est connu que les mesures lidar ne

permettent pas de distinguer avec précision la hauteur de la couche résiduelle et la hauteur « réelle » de la couche limite induite par le refroidissement de l'atmosphère (Hodzic et al., 2009 ; Haeffelin et al., 2012) et peuvent alors surestimer la hauteur de la couche limite. Les modèles ont quant à eux des difficultés à reproduire la forme exacte du cycle diurne de la couche limite (et en particulier les variations brutales de hauteur) et son amplitude. En journée, les valeurs fortes sont parfois sous-estimées (surtout visible ici en fin de période) et durant la nuit le modèle prévoit des hauteurs beaucoup plus faibles que ne l'indiquent les mesures. Si l'on s'intéresse au cycle diurne moyen (Figure V-6), on observe que le modèle météorologique retranscrit dans l'ensemble bien les variations de la hauteur de couche limite. Toutefois il surestime son évolution diurne, qui présente dans la mesure une croissance beaucoup moins marquée, et il prédit un refroidissement de l'atmosphère précoce (dès 15h UTC) tandis que la forte décroissance de la hauteur de la couche limite s'opère seulement à partir de 18h (UTC) selon les observations.

V / 2.2. Restitution des concentrations d'oxydes d'azote et d'ozone

Nous avons amorcé notre comparaison de données chimiques par les oxydes d'azotes et l'ozone, dont les concentrations sont obtenues au SIRTa mais également sur les deux autres sites (GOLF et LHVP). La fréquence de mesure étant élevée (moyenne quart-horaire délivrée au public pour les NOx) nous avons, lorsque cela était nécessaire, moyenné ces données afin de pouvoir les comparer aux données horaires du modèle. Toutes les données sont présentées en heure locale (UTC).

a. Les NOx

Le monoxyde d'azote NO est un polluant primaire émis principalement par combustion, qui s'oxyde très rapidement en NO₂ en présence d'ozone. De par l'oxydation de NO₂ en acide nitrique ou sous forme de nitrate, leur temps de vie dans l'atmosphère sous forme de NOx est court (de l'ordre de la journée). C'est pourquoi les NOx (NO+NO₂) dans leur ensemble sont souvent considérés comme des polluants primaires dont les concentrations dépendent des émissions locales et des conditions météorologiques instantanées qui gouvernent leur dispersion dans l'atmosphère. Les NOx sont issus des sources de combustion, ce qui en zone urbaine peut-être utilisé comme traceur pour le trafic routier. Ils peuvent ainsi constituer un guide pour l'évaluation de la restitution des émissions routières avec CHIMERE, en complément de l'analyse qui sera faite via l'aérosol organique.

La Figure V-7 présente la comparaison des concentrations horaires de NOx mesurées et simulées lors de la campagne d'été (courbes de gauche) ainsi que les concentrations journalières moyennes (courbes de droite) pour les 3 sites de mesures (GOLF, LHVP, SIRTa). Les indicateurs statistiques sont donnés dans le Tableau V-2.

Les données du SIRTa et du GOLF présentent (logiquement) des niveaux de NOx moins élevés qu'au LHVP, qui se situe plus près des sources et où la dilution depuis l'émission a donc été moins importante. On distingue toutefois peu de périodes de très fortes concentrations, avec une ligne de base qui reste inférieure à 15 ppb mais quelques pointes fortes (100 à 150 ppb) sont mesurées au LHVP le 15 juillet et en fin de période de campagne (du 26 au 28 juillet).

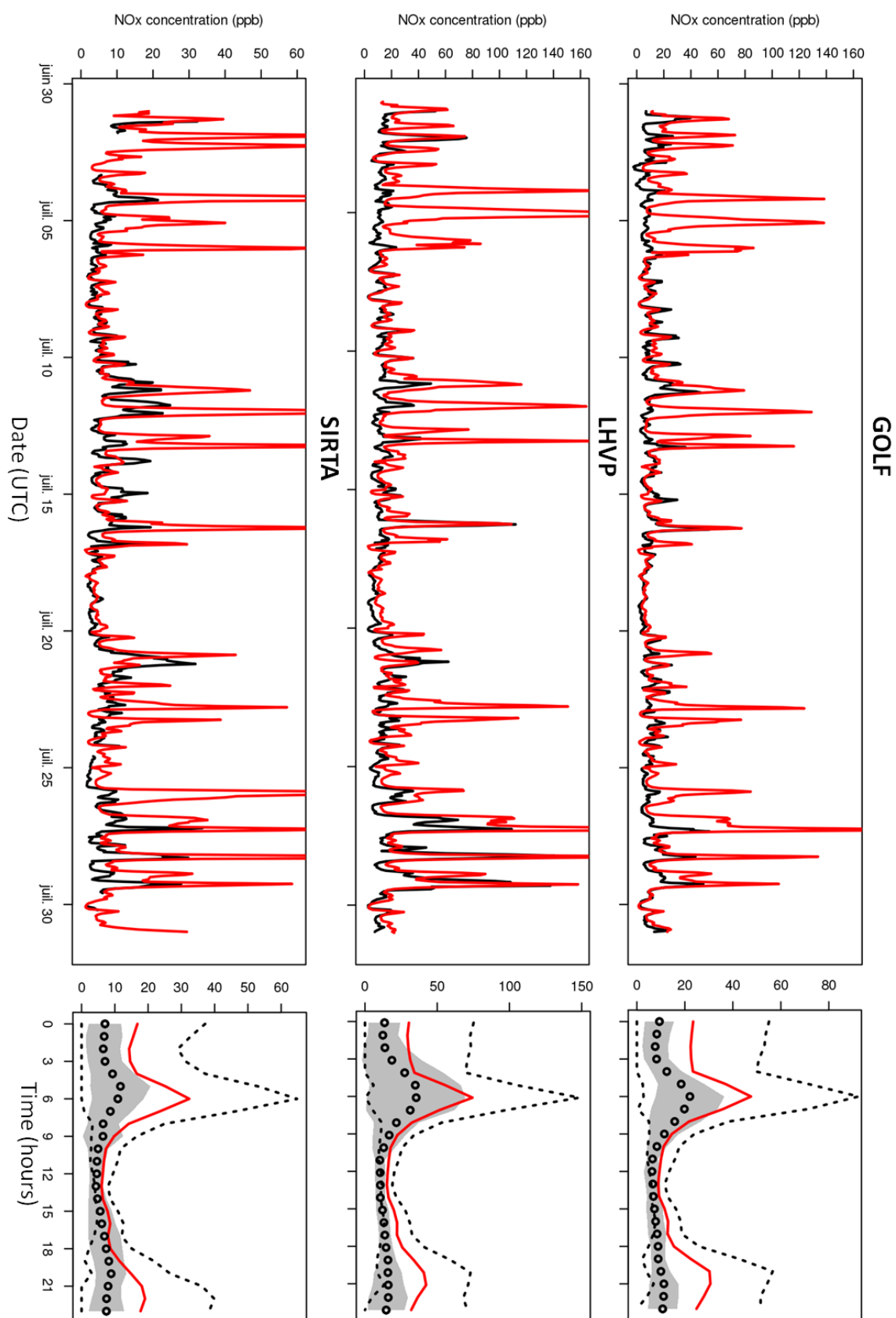


Figure V-7 - Evolution horaire (gauche) et journalière moyenne (droite) des concentrations de NOx (ppb) sur les 3 sites. Les ronds noirs représentent les données d'observations, la ligne rouge la simulation de référence. La zone grisée et celle encadrée par des pointillés représentent respectivement ± 1 écart-type autour des mesures et des sorties du modèle.

Tableau V-2 – Résultats statistiques de comparaison des concentrations de NOx mesurées durant la campagne d'été.

NOx (ppb)	MB	NMB (%)	RMSE	NRMSE (%)	R
GOLF	+10.6	+36.8	24.5	85.4	0.53
LHVP	+14.0	+133.0	32.2	304.7	0.61
SIRTA	+6.1	+86.1	15.6	221.2	0.63

Le modèle restitue correctement la ligne de base et tous les pics mesurés sont reproduits. Néanmoins, l'amplitude des pics restitués est chaque jour surestimée par CHIMERE sur les deux sites ruraux. Au quotidien, l'explication la plus probable est liée à la résolution du calcul (9km²) et au fait que le modèle englobe et dilue dans chacune de ses mailles des émissions anthropiques urbaines qui n'influencent pas toute la maille, et n'impactent donc pas forcément les sites de mesure. Au LHVP, l'amplitude simulée des pics est en général satisfaisante sauf à certaines périodes pour lesquelles une sous-estimation forte de la hauteur de couche limite peut être incriminée (exemple des 22 et 23 juillet). Sur la période du 4 au 6 juillet le manque de données ne nous permet pas de trancher. Au final, le modèle retranscrit un cycle diurne moyen satisfaisant même si celui-ci est associé à une forte variabilité en raison de la mauvaise représentation de l'amplitude des pics. Cependant on note que le modèle produit un pic en début de soirée, beaucoup plus intense que les mesures. Cela peut être dû à un inventaire trop fort en soirée, ou à une couche limite trop basse, les données ne permettent pas de trancher. Au final, on note une corrélation mesures-modèle légèrement meilleure sur les sites du LHVP et du SIRTA (≈ 0.6) que sur le site du GOLF (0.53), ce qui traduit sans doute un environnement un peu plus homogène et donc plus simple à restituer à l'échelle du modèle sur ces deux sites.

b. L'ozone (O₃)

Le processus de formation de l'ozone dépend d'un ensemble de cycles photochimiques de production d'oxydants qui font intervenir l'oxydation des COV et forment dans le même temps de l'aérosol organique secondaire. Ainsi, l'ozone permet d'apprécier la capacité du modèle à restituer l'intensité globale de l'oxydation atmosphérique. Il est donc important de vérifier, via ce composé assez stable et assez bien contrant dans les modèles, si nos simulations capturent correctement les grandes tendances de la période autant du point de vue temporel que pour l'amplitude des épisodes et la localisation des panaches.

Les concentrations mesurées et simulées d'ozone, ainsi que la variabilité journalière moyenne, sont présentées sur la Figure V-8. Les statistiques de comparaison sont données dans le Tableau V-3. On observe, si on regarde la période dans son ensemble, que le modèle perçoit les différentes périodes décrites dans l'analyse météorologique. Ce constat est aussi corroboré par l'analyse statistique qui montre que les concentrations d'ozone modélisées présentent des coefficients de corrélations satisfaisant ($0.63 < R < 0.74$) et supérieurs à ceux obtenus pour les NOx sur les 3 sites de mesures. C'est un résultat attendu, du fait de la moindre dépendance de l'ozone envers les spécificités des sites à très petite échelle. Dans l'ensemble sur cette période et sur les 3 sites le modèle présente une très bonne compréhension de l'alternance de ces périodes mais les résultats sont surtout très satisfaisants pour ce qui concerne l'occurrence et les valeurs des pointes de concentration ainsi que les amplitudes des cycles diurnes d'ozone. En particulier, le modèle reproduit bien les ruptures de situation, comme cela arrive le 16 et le 22 juillet, ou avec l'établissement de périodes avec peu (16 juillet) ou beaucoup (24 juillet) de titration et de dépôt d'ozone.

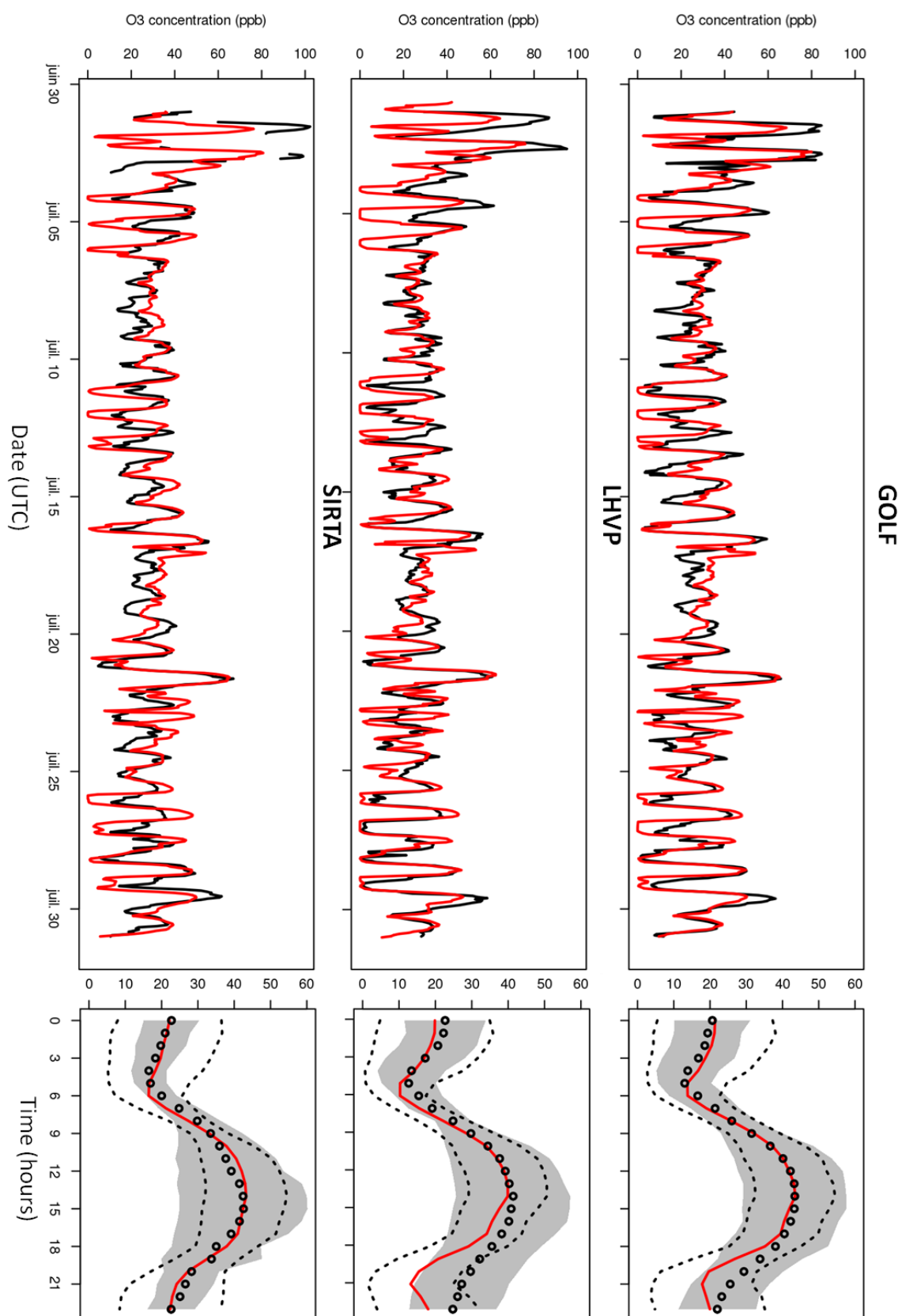


Figure V-8 - Evolution horaire (gauche) et journalière moyenne (droite) des concentrations d'ozone (ppbv) sur les 3 sites. Les ronds noirs représentent les données d'observations, la ligne rouge la simulation de référence. La zone grisée et celle encadrée par des pointillés représentent respectivement ± 1 écart-type autour des mesures et des sorties du modèle.

Tableau V-3 – Résultats statistiques de comparaison des concentrations d'ozone sur les 3 sites durant la campagne d'été.

Ozone (ppb)	MB	NMB (%)	RMSE	NRMSE (%)	R
GOLF	-1.2	-4.2	10.8	37.0	0.74
LHVP	-4.3	-14.4	12.1	40.6	0.67
SIRTA	-0.1	-0.5	11.6	221.2	0.63

Si l'on regarde plus en détails, les deux premiers jours présentent une activité photochimique importante caractérisée par de fortes concentrations d'ozone, bien restituée par le modèle même si l'amplitude n'est pas intégralement reproduite, du fait de vents simulés plus forts que ceux mesurés. Les deux périodes ventées présentent une très faible amplitude de concentrations d'ozone et un bruit de fond rural assez constant en raison de l'important brassage des masses d'air, du peu de dépôt au sol et du fait que la titration locale par NO est inhibée par le mélange atmosphérique intense. Le modèle capture également l'épisode intense du 22 juillet (jour chaud avec vent de Sud) mais il manque celui du 29 juillet (le modèle ne simule pas de vent de Sud).

Si l'on se fie uniquement au profil journalier moyen, le modèle semble représenter fidèlement la formation d'ozone sur le site du SIRTA avec un biais moyen de -0.1 ppb. Toutefois cet excellent accord résulte en partie de compensations d'erreurs comme le révèle la NRMSE (221,2 %), le modèle surestimant certaines pointes et sous-estimant les valeurs basses. Mais le cycle diurne d'ozone est bien reproduit par le modèle sur les 2 autres sites. La sous-estimation de l'ozone au LHVP en fin de journée est la conséquence du pic de NO_x de début de nuit produit par CHIMERE dans cette maille, et qui n'est pas observé dans la mesure.

V / 2.3. Restitution de l'AO total

La version de référence du modèle (considérant l'émission d'aérosols organiques primaires comme des composés non volatils) sera appelée par la suite REF, tandis que la version incluant le nouveau schéma réduit développé à partir de schémas explicites en OD (émissions des AOP sous forme de IVOCs et de SVOCs) sera appelé RED-OD. Toutefois, avant d'entamer l'évaluation des concentrations d'aérosol organique entre les deux versions du modèle, il est important de préciser que dans la version utilisée pour conduire cette étude (v2013b), la distribution en taille des aérosols - qu'ils soient inorganiques ou organiques - reste critiquable et encore peu représentative des distributions généralement observées. En effet, le modèle CHIMERE tend à surestimer la croissance des particules ultra fines et aboutit à la formation d'importantes concentrations d'aérosols organiques dans les classes de taille supérieure à 1 µm en raison d'une importante condensation (Thèse Qijie Zhang, 2012). Or, l'aérosol organique est présent principalement dans le mode d'accumulation et les classes de tailles inférieures. C'est pourquoi les données d'AMS sont ici directement confrontées à la somme totale d'aérosol organique dans le modèle (soit toutes classes de tailles confondues).

La Figure V-9 représente les concentrations d'aérosol organique (AO), mesurées (en noir) et simulées par les deux versions du modèle (REF en bleu – RED-OD en rouge) pour les 3 sites de mesures (GOLF, LHVP et SIRTA) durant tout le mois de Juillet. Elle présente également les profils journaliers moyens sur cette même période. Les concentrations d'AO modélisées représentent pour le modèle REF la somme de l'aérosol organique primaire (AOP) et des aérosols organiques secondaires anthropiques et biogéniques (ASOA et BSOA respectivement). Pour le modèle RED-OD cela inclut en outre les

quantités d'aérosol organique issues de l'oxydation des IVOCs et des SVOCs (OPOA). Sur l'ensemble des stations, les mesures indiquent de fortes concentrations d'AO (de 6 à 15 $\mu\text{g.m}^{-3}$) le 1^{er} et le 2 juillet. D'autres épisodes se détachent de la ligne de base (5 ; 11-12; 14; 16-17 et 26-28 juillet). Ils peuvent être identifiés comme des épisodes de transport régional vers la station GOLF, les vents dominants provenant du Sud-ouest. A l'influence régionale issue du transport des émissions de Paris vers les stations suburbaines peut s'ajouter un transport de plus grande échelle ou encore une stagnation des émissions locales. Pour le SIRTa, les pics du 11 et 12 juillet peuvent être associés à une accumulation des émissions locales (routes avoisinantes) en raison des faibles vitesses de vents observées localement ($\approx 2\text{m.s}^{-1}$). De même, les pics enregistrés au GOLF les 11 et 14 juillet ont été associés à des événements locaux par Freutel et al. (2013). En effet, lors de la journée du 11 juillet, d'importantes quantités de déchets résidentiels ont été brûlés dans le voisinage, provoquant un pic d'aérosol organique, tandis que celui du 14 juillet résulte d'un feu d'artifice ayant eu lieu à proximité de la station. Ces pics ne pouvant pas être reproduits par les simulations, ils ne seront pas spécifiquement considérés. Pour les autres situations, le vent étant plus fort, il est difficile de se prononcer sur la contribution respective des émissions locales et importées qui peuvent contribuer significativement à la matière organique sur la région parisienne (Petetin et al., 2014).

En termes d'évolution temporelle, quel que soit le schéma considéré, CHIMERE reproduit assez bien l'alternance entre le bruit de fond et les épisodes d'AO et ce particulièrement durant les 10 premiers jours. En revanche, le modèle ne reproduit pas les pics observés au LHVP les 13 et 14 juillet ni ceux observés du 18 au 20 juillet au SIRTa et au GOLF. Inversement, le modèle produit des pics le jour suivant sur les 3 sites alors qu'ils ne sont pas observés par les mesures. Enfin, en termes d'amplitude, l'épisode le moins bien reproduit est celui des 22 et 23 juillet, dont les pics ne sont pas vus par CHIMERE en ville et sont sous-estimés en zone rurale au SIRTa. Ceci explique les faibles valeurs des coefficients de corrélation ($0.40 < R < 0.47$) listés dans le Tableau V-4.

En ce qui concerne l'amplitude de l'AO, le modèle dans sa configuration de référence (en bleu) produit de façon générale des concentrations d'AO inférieures à la mesure. En particulier il sous-estime fortement les valeurs horaires de pointe lors des épisodes, en zone urbaine à rurale. C'est le cas des 1-2-21 juillet principalement. Cette tendance s'accroît très fortement avec le modèle RED-OD qui produit des champs de concentration proches de 0, très peu variables temporellement et avec des valeurs de pointe fortement inférieures aux mesures. C'est cette tendance que traduisent les fortes valeurs de la NRMSE (entre 70% et 110% environ, avec un écart de 10 à 20 unités entre les deux versions). La sous-estimation de l'épisode du début de mois peut s'expliquer à nouveau par des vents modélisés trop forts surestimant la dilution des particules. Toutefois, la tendance à la sous-estimation des concentrations d'AO est plus systématique que pour les autres polluants. Si l'on regarde la variabilité moyenne de l'AO à travers les cycles journaliers moyens (graphiques de droite), on observe que les mesures présentent une variabilité beaucoup plus importante que celle restituée par les modèles REF et RED-OD. Ce constat laisse penser à une insuffisance dans la représentation des sources d'AO dans le modèle, toutes versions confondues.

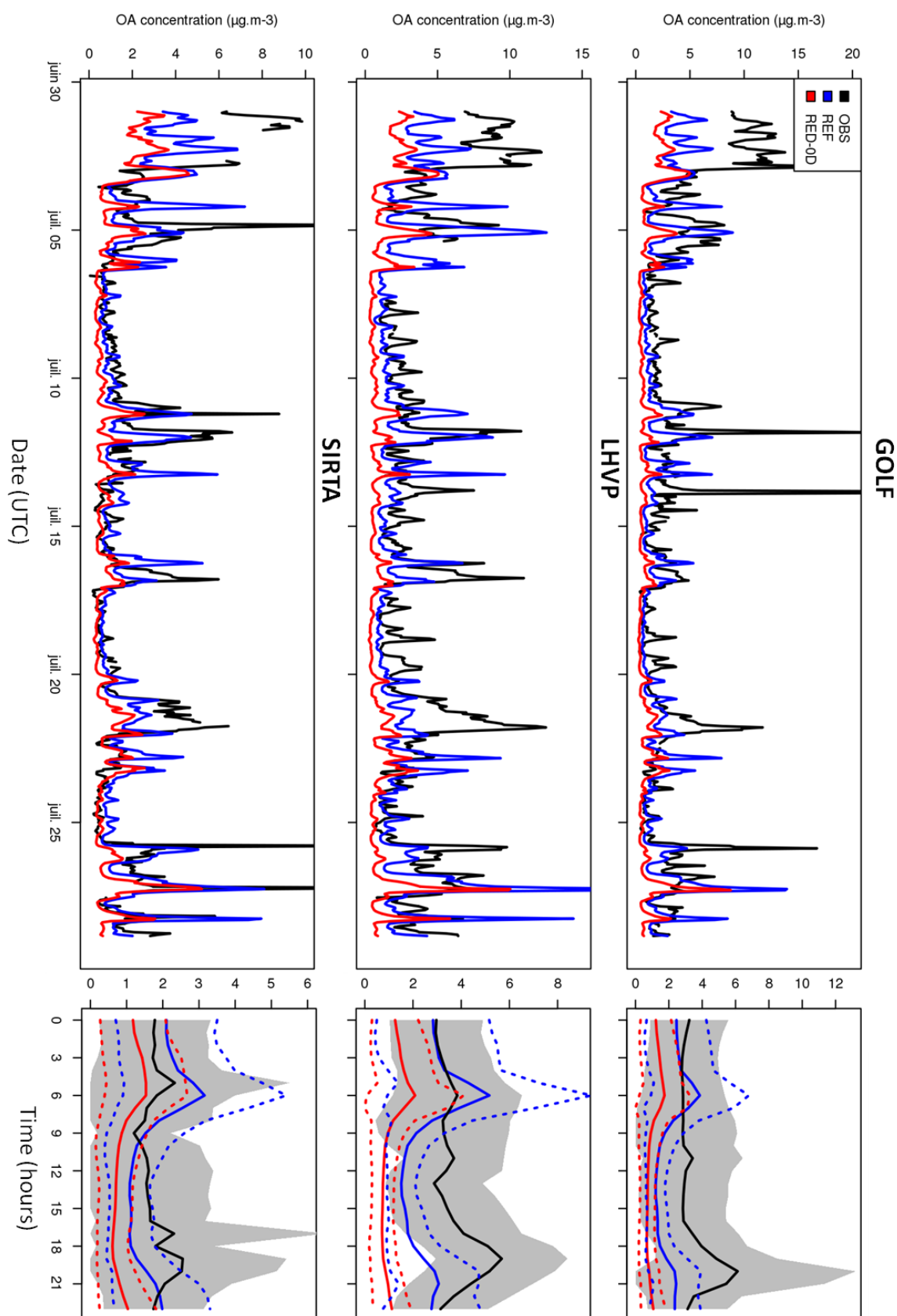


Figure V-9 - Evolution horaire (gauche) et journalière moyenne (droite) des concentrations d'AO ($\mu\text{g.m}^{-3}$) sur les 3 sites. Sont présentées en noir les observations, en bleu la simulation REF et en rouge RED-0D. La zone grisée et celle encadrée par des pointillés représentent respectivement ± 1 écart-type autour des mesures et des sorties du modèle.

Tableau V-4 - Résultats statistiques de comparaison des concentrations de l'AO total durant la campagne été.

AO ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	MB	NMB (%)	RMSE	NRMSE (%)	R
GOLF					
REF	-1.2	-36.0	3.2	97.1	0.40
RED-OD	-2.3	-68.3	3.7	112.3	0.42
LHVP					
REF	-1.0	-27.2	2.6	72.1	0.44
RED-OD	-2.5	-69.4	3.4	91.4	0.45
SIRTA					
REF	-0.1	-7.6	1.8	101.2	0.46
RED-OD	-0.9	-49.2	2.0	110.6	0.47

Regardons maintenant l'écart entre les résultats des deux versions de CHIMERE. Le « mauvais » comportement apparent de RED-OD par rapport à REF et face à la mesure doit être regardé plus en détails. En effet, sans analyse de la spéciation de l'AO, nous ne pouvons pas conclure sur la qualité relative de ces deux simulations : la restitution du partage primaire-secondaire est l'apport majeur attendu par la version RED-OD de CHIMERE. Nous avons donc étudié la spéciation chimique de l'AO vue par la mesure, afin d'évaluer la pertinence des deux modèles REF et RED-OD sur ce point précis.

V / 2.4. Spéciation primaire et secondaire de l'aérosol organique

Afin de voir si le modèle RED-OD reproduit plus fidèlement la partition entre AOP et AOS, nous avons utilisé des données de campagne issues de données AMS combinées à des analyses de type PMF.

a. Description des analyses PMF et premiers résultats

On rappelle que l'AMS est un instrument qui permet l'analyse chimique et granulométrique des aérosols en temps réel sur un site donné. L'analyse statistique PMF (Positive Matrix Factorization) se base sur la proposition *a priori* d'un nombre donné de sources d'AO, chacune étant caractérisée par une composition donnée en constituants de l'AO - et donc par un spectre de masse référent (facteur). Sur la base de ce postulat, elle identifie la combinaison de spectres qui permet de restituer le mieux possible le spectre AMS. Ainsi, grâce à ce type d'analyse statistique poussée (voir paragraphe I-2) il est notamment possible d'identifier la fraction d'AO présent sous la forme d'HOA (Hydrocarbon-like Organic Aerosol – soit des aérosols primaires issus des combustions de combustibles fossiles), de BBOA (Biomass-Burning Organic Aerosol – c'est-à-dire de l'aérosol organique primaire issu des combustions de bois), de COA (Cooking Organic Aerosol – un aérosol primaire issu des activités de restauration) ou encore d'OOA (Oxygenated Organic Aerosol – caractérisé par un rapport O/C > 0.25 et associé aux espèces organiques secondaires). Pour une description détaillée de ces analyses, voir Jimenez et al. (2009). Dans ces calculs, plus le nombre de facteur sélectionné est important plus la spéciation de l'aérosol organique est importante. Mais la sélection du nombre de facteurs à retenir pour décrire les mesures reste partiellement subjective. Plusieurs critères permettent toutefois de justifier ce choix à travers (i) des comparaisons de spectres de masse de référence obtenue à partir d'autres études de terrains, (ii) et l'évaluation du degré de

liberté associé à la matrice PMF qui permet de dire si le nombre et le type de sources sélectionnées décrit de manière pertinente l'évolution temporelle des observations (Paatero et al., 2002). Enfin il est important de préciser que les incertitudes liés aux analyses de type PMF associés à celle de l'AMS sur les concentrations massiques de chaque type d'AO sont de 36%.

Les résultats des analyses PMF pour les campagnes d'été et d'hiver ont été respectivement publiés par Freutel et al. (2013) et Crippa et al. (2013) et sont en accès libre via la plateforme Ether (www.pole-ether.fr/megapoli). Pour la campagne d'été, Freutel et al. (2013) indiquent qu'une analyse PMF 2-facteurs a permis de représenter au mieux les données sur les sites du GOLF et du SIRTA tandis que des analyses 2- et 3-facteurs ont été retenues pour le LHVP. Les analyses supposant 3 facteurs sur les sites du GOLF et du SIRTA n'ayant pas été validées par le protocole ci-dessus.

La Figure V-10, issue de l'analyse 2-facteurs sur les 3 sites, propose une spéciation de l'AO durant la campagne. Il est important de noter qu'afin d'éviter des biais artificiels, causés par des pics ponctuels (ex : feu d'artifice), certains points ont été éliminés des mesures. Par conséquent les concentrations moyennes horaires d'AO total peuvent être ponctuellement différentes de la somme HOA+OOA.

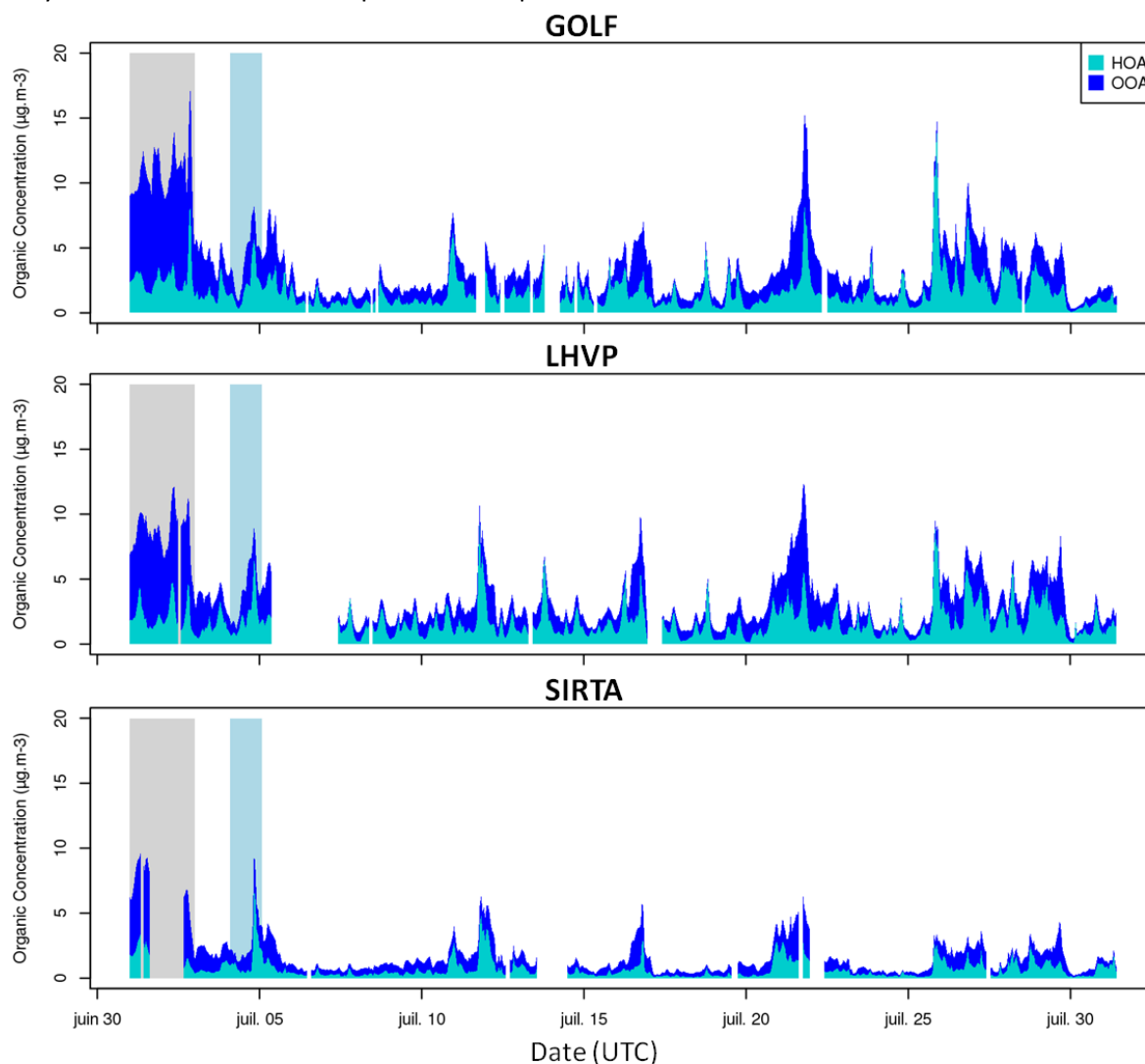


Figure V-10 - Evolution temporelle des concentrations de HOA (bleu clair) et de OOA (bleu foncé) pour les sites GOLF, LHVP et SIRTA déterminées par analyse PMF 2-facteurs. La section grisée (1 et 2 juillet) caractérise un épisode de pollution secondaire tandis que la seconde section (4 juillet) représente un épisode à caractère local marqué.

Cette figure présente l'évolution des concentrations de HOA (bleu clair) et d'OOA (bleu foncé) pour les trois sites de mesures, issue de l'analyse PMF 2-facteurs. Elle nous permet de distinguer 3 types d'épisodes :

- des épisodes dominés par la fraction secondaire, liés en général à de fortes températures (et donc une activité photochimique importante) avec sans doute du transport de plus grande échelle (vents d'Est)
- des périodes de forte accumulation de polluants primaires favorisés par des vents faibles et tournants
- et enfin des systèmes modérément ventés caractérisés par des quantités comparables d'AO primaire et secondaire.

La période correspondant au premier type d'épisode est la pollution secondaire de début de campagne (en gris). Associée à une situation anticyclonique type, elle montre un aérosol secondaire (OOA) prédominant (près de 80% en masse en moyenne) par rapport à la fraction primaire (HOA) quelle que soit la station considérée (même si nous n'avons malheureusement que peu de données au SIRTa sur cette période). Pour le reste, mis à part quelques journées faiblement ventées de pollution locale où les HOA contribuent à l'AO à hauteur de 70% (4 juillet, zone bleutée, ou encore 11 et 26 juillet), la contribution des OOA à l'AO est en moyenne plutôt de l'ordre de 50%.

Nous avons comparé chaque fraction mesurée aux sorties de CHIMERE sur toute la durée de la campagne.

b. Restitution de la fraction primaire

Nous avons comparé sur la Figure V-11 et sur la Figure V-12 l'évolution temporelle des concentrations massiques ainsi que les profils journaliers moyens de HOA issus de la mesure (trait noir) et de CHIMERE en version REF (à gauche) et RED-OD (à droite). Cette comparaison va dans le même sens que les tendances observées précédemment : quel que soit le site considéré, les concentrations d'AOP sont beaucoup plus importantes avec la version REF qu'avec la nouvelle version. Ceci se traduit par une plus grande amplitude de variation des concentrations, par des pics plus marqués, et donc statistiquement par une meilleure corrélation de REF avec la mesure ($R = 0.38$, 0.42 et 0.49 pour REF contre 0.18 , 0.23 et 0.30 pour RED-OD sur les 3 sites, cf.

Tableau V-5).

Mais la version REF présente plusieurs biais majeurs. Tout d'abord, elle tend à surestimer l'AO sur de nombreux pics, et notamment au SIRTa. Ceci s'observe sur la série temporelle mais également en moyenne sur le cycle diurne estival, avec un pic matinal fortement surestimé par la version REF. En outre, cette version montre également une compréhension insuffisante du comportement de l'AO en Île-de-France, avec sur le site urbain LHVP et le site suburbain GOLF un pic de milieu de journée non restitué, et un pic nocturne plus tardif que celui mesuré.

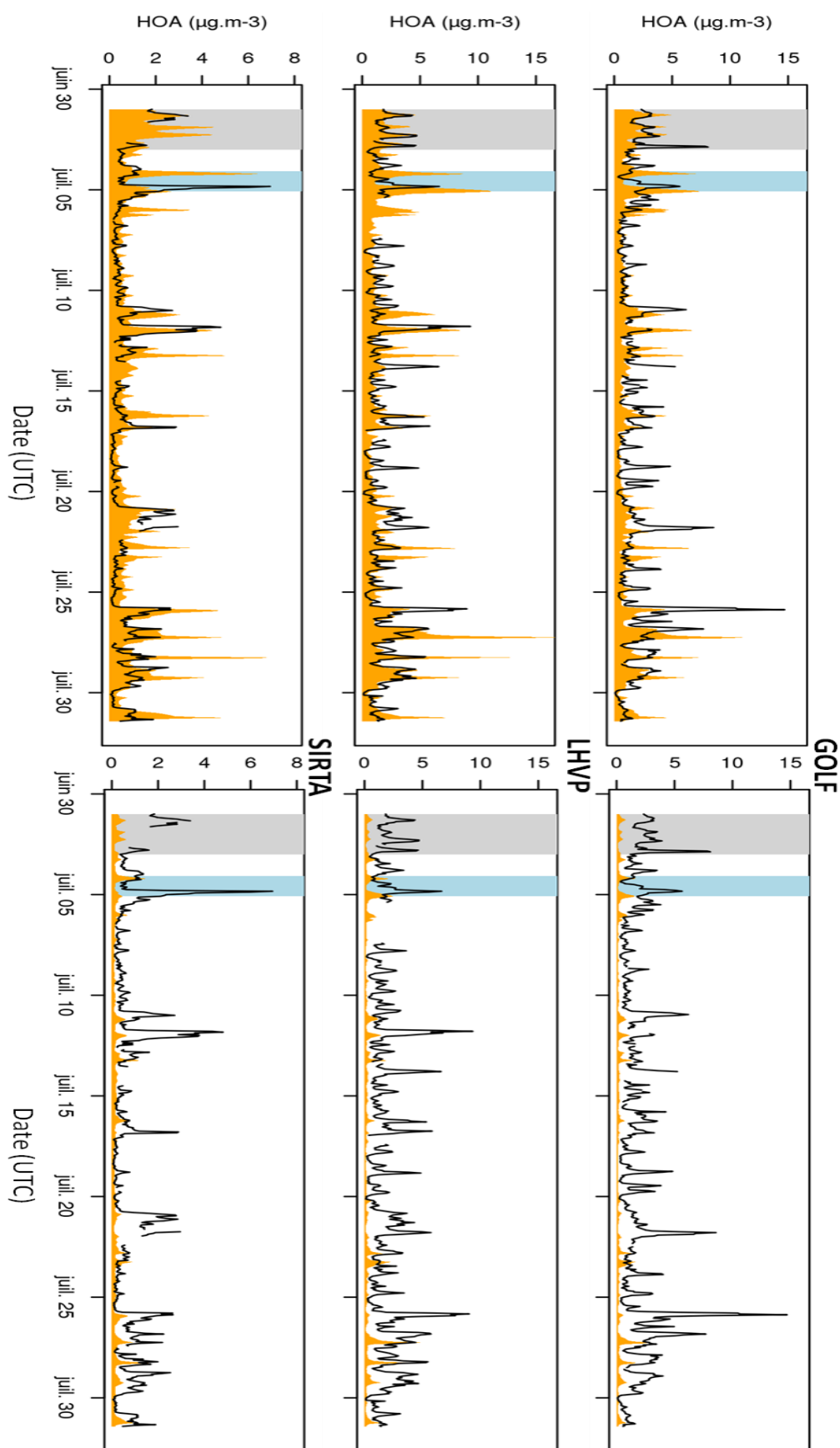


Figure V-11 - Evolution temporelle des concentrations de HOA observées (en noir) et simulées (en orange) par le modèle REF (à gauche) et le modèle RED-OD (à droite).

Les concentrations d'HOA simulées avec la version RED-OD présentent les mêmes caractéristiques temporelles (pointes, creux) que la version de référence mais avec une amplitude très fortement réduite. Elles sont de ce fait très faibles, tant en bruit de fond qu'en valeur de pointe et présentent un biais négatif compris entre -0.4 et -1.5 $\mu\text{g.m}^{-3}$ contre seulement -0.1 à +0.4 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour la version de référence (ces valeurs masquant la compensation d'erreur importante vue ci-dessus). Ces concentrations primaires très faibles sont cohérentes avec l'étude de Zhang et al. (2013) sur la mise en œuvre d'une approche VBS / Robinson dans le modèle CHIMERE. Cette sous-estimation ne découle donc pas d'un problème lié au principe de RED-OD mais très probablement à des choix faits dans la spéciation des émissions d'AOP utilisée en forçage de CHIMERE.

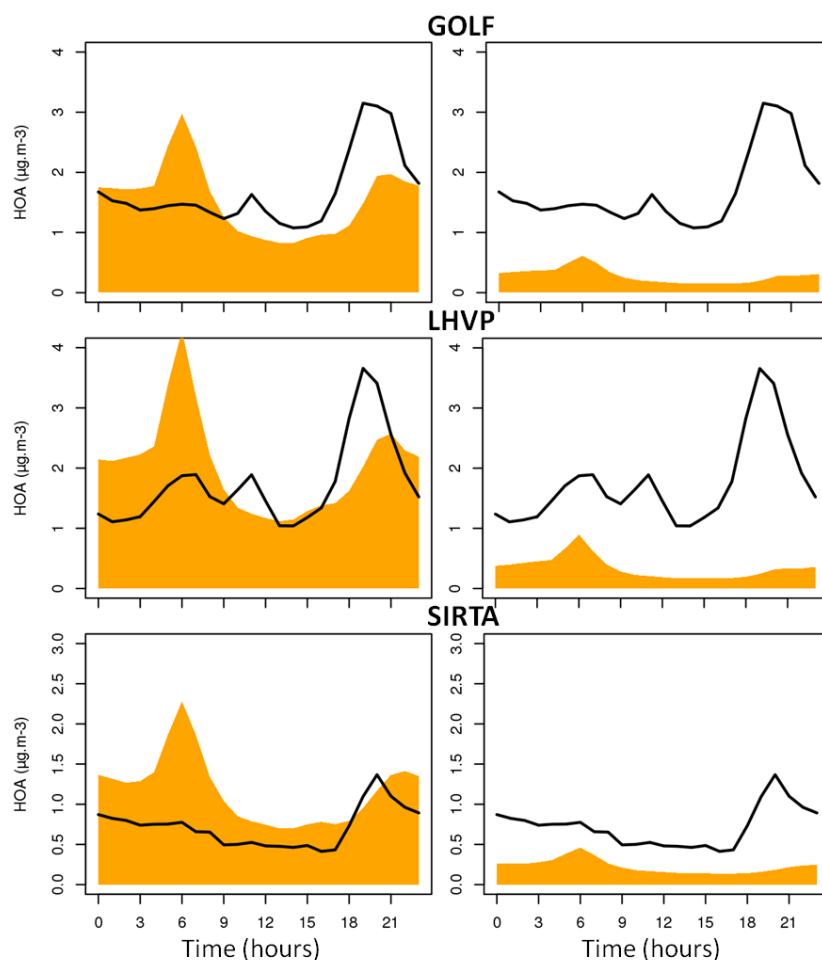


Figure V-12 – Profils journaliers moyens de HOA observées (en noir) et simulés (en orange) par le modèle REF (à gauche) et le modèle RED-OD (à droite) sur le mois de Juillet.

Tableau V-5 – Statistiques de comparaison mesure-modèle pour HOA sur les sites de mesures durant la campagne d'été.

HOA ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	MB	NMB (%)	RMSE	NRMSE (%)	R
GOLF					
REF	-0.1	-6.6	1.6	92.8	0.38
RED-OD	-1.4	-82.8	2.0	116.8	0.18
LHVP					
REF	+0.4	+20.1	1.8	104.1	0.42
RED-OD	-1.4	-79.9	1.9	108.1	0.23
SIRTA					
REF	+0.4	+58.0	1.0	136.2	0.49
RED-OD	-0.5	-68.8	0.9	123.9	0.30

Cette analyse nous permet d'avancer sur trois points.

1. Tout d'abord, on note un excès de représentation de l'AOP matinal et de fin de journée dans REF, qui pourrait trahir une **surreprésentation des émissions du trafic routier sous forme particulaire dans REF**. Cet élément soutient la nécessité de revoir l'AOP à la baisse, par volatilité partielle par exemple.

2. A l'inverse, on note **le manque de source primaire dans RED-OD**, imputable à une réduction de la quantité d'AOP émise sous forme condensée, qui d'après la Figure V-9 ne semble pas complètement compensée par la formation ultérieure d'AOS à partir de l'oxydation de la fraction volatile de l'AOP.

Comment l'écart entre REF et RED-OD s'explique-t-il pour l'AOP ? Bien que la version RED-OD émette des quantités importantes d'AOP total (incluant sa fraction gazeuse)¹, elle forme en effet très peu de matière primaire condensée. La contribution à la fraction condensée du dodécane, de l'hexadécane, de l'eicosane, du tetracosane et de l'octacosane, représentant 80, 70, 50, 32 et 18% des émissions d'AOP, est exposée sur la Figure V-13. Il en ressort que les deux plus gros contributeurs à l'AOP sont le tetracosane (40%) et l'octacosane (57.2%) qui forment à eux deux plus de 97% de l'AOP simulé tandis qu'ils ne représentent au total qu'un cinquième de la masse émise. La masse ajoutée est donc essentiellement une fraction très volatile, en grande partie perdue pour la phase condensée même à l'échelle de la journée. Ce résultat soulève deux interrogations :

- La distribution de Robinson, basée sur des moteurs diesels, est-elle adaptée à la représentation des aérosols organiques émis à l'échelle régionale de toute zone urbaine ?
- Est-ce que les expériences de mesure des émissions de combustion prennent en compte la totalité de l'AOP ?

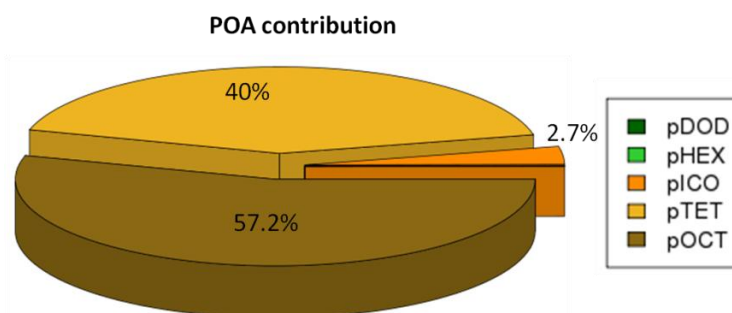


Figure V-13 – Contribution du dodécane (pDOD), de l'hexadécane (pHEX), de l'eicosane (pICO), du tetracosane (pTET) et de l'octacosane (pOCT) à l'aérosol organique primaire.

Quand au constat d'insuffisance des émissions, ce que l'on peut dire est qu'il existe une forte incertitude sur l'ajustement quantitatif des émissions, lors de la prise en compte d'une fraction volatile de l'AOP. En effet, nous avons choisi ici de prendre un rapport SVOC/AOP de 1 dans les émissions de RED-OD tandis que d'autres travaux recommandent des valeurs beaucoup plus fortes (rapport de 3 à 5) pour compenser le manque de prise en compte de la fraction SVOC dans les expériences de mesure des émissions de combustion. Ainsi le modèle RED-OD pourrait

¹ Elle émet 250% de la masse d'AOP émise sous forme particulaire dans REF

potentiellement former jusqu'à 5 fois plus d'AOP par un ajustement justifiable des émissions. S'il est avéré que la prise en compte de la volatilité de l'AOP est pertinente, il faut donc l'associer à une réflexion sur l'implémentation des expériences d'évaluation des émissions de combustion dans les inventaires, car la variabilité des facteurs correctifs trouvés dans la littérature montre le peu de contrainte que l'on a actuellement sur les émissions de composés semi-volatils (Shrivastava et al., 2011).

3. Enfin, les figures précédentes montrent que la version REF n'est pas non plus satisfaisante. Elles montrent **l'absence d'un pic de milieu de journée, et probablement un pic de début de soirée dans le modèle**. Ce phénomène est visible notamment en milieu de journée le dimanche 5 juillet - même et surtout au SIRTa – ainsi que le dimanche 26 juillet à midi, et le midi et le soir de la journée particulièrement chaude du mardi 21 juillet. Ce second problème n'est pas imputable à la formulation de RED-OD et provient clairement de l'inventaire d'émissions. Il impacte forcément RED-OD mais cette version présente un AOP si faible que l'analyse en est plus difficile. Au vu des caractéristiques de ces pics, nous pouvons penser à une source liée aux combustions pour la cuisine, incluant celles de plein air (barbecues) mais cela reste une hypothèse à vérifier.

Analyse PMF 3-facteurs

L'analyse PMF 3-facteurs a permis d'investiguer la source supplémentaire liée à la restauration. Elle permet de considérer deux types distincts d'aérosols organiques primaires, les HOA (associés aux combustions de combustibles fossiles) et les COA (associés aux activités de restauration) ainsi qu'une fraction OOA (associés aux AOS). Nous avons regardé séparément les deux constituants primaires et, comme suggéré par l'analyse précédente, comparé le modèle à la fraction HOA seule, censée restituer majoritairement du trafic routier urbain.

La Figure V-14 présente les profils journaliers moyens de HOA (à gauche) et de COA (à droite) issus de l'analyse PMF ainsi que les profils journaliers moyens de fraction primaire issus des calculs des deux modèles (REF – trait plein ; RED-OD trait en pointillés). Les statistiques de comparaison sont données dans le Tableau V-6. En termes d'intensité, la fraction HOA présente des concentrations de fond d'environ $0.5 \mu\text{g.m}^{-3}$, et deux pics d'intensité comparable observés entre 5 et 7h (UTC) et entre 18 et 21h (UTC) atteignant deux fois les valeurs de fond. Pour ce qui est de la fraction COA, elle constitue la part prédominante d'AOP sur le site. Le bruit de fond moyen calculé est légèrement plus élevé (autour de $0.75 \mu\text{g.m}^{-3}$), mais elle présente surtout un pic principal d'amplitude moyenne $3 \mu\text{g.m}^{-3}$, observé entre 17h et 20h UTC (19h-22h heure locale) ainsi qu'un pic secondaire atteignant $1.5 \mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne, observé entre 9h et 12h UTC (11h-14h heure locale) chaque jour. Les COA sont très probablement associés à des émissions locales. En effet, le LHVP, situé dans le 13^{ème} arrondissement de Paris, compte de nombreux restaurants dans son environnement proche, pouvant expliquer la formation de pics caractéristiques aux heures de repas.

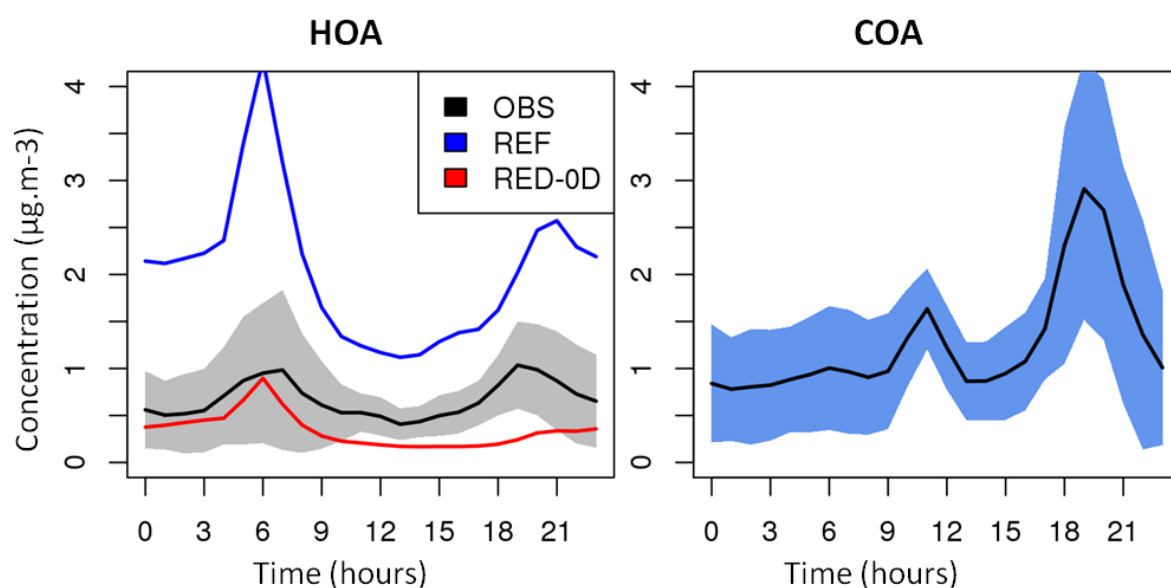


Figure V-14 - Profils journaliers moyens de HOA (à gauche) et de COA (à droite). En bleu, le modèle REF et en rouge le modèle RED-0D. Les zones grisées et bleutées représentent +/- 1 fois l'écart-type associé aux mesures.

Tableau V-6 - Statistiques de comparaison des concentrations massiques de HOA au LHVP durant la campagne d'été.

HOA ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	MB	NMB (%)	RMSE	NRMSE (%)	R
LHVP					
REF	+1.4	+211.0	2.2	326.4	0.54
RED-0D	-0.3	-47.9	0.6	91.1	0.36

Dans la section précédente, la confrontation entre les modèles et les mesures de HOA pour le site du LHVP montrait un meilleur accord entre les mesures et le modèle REF en termes de coefficient de corrélation (0.42 contre 0.23 pour RED-0D). L'analyse 3-facteurs apporte une lumière nouvelle sur cette comparaison, qui permet d'aller plus loin et remet en cause la sous-estimation identifiée dans la version RED-0D.

- La corrélation modèle-mesure augmente significativement pour les deux jeux de données modélisées et passe de 0.42 à 0.54 pour REF et de 0.23 à 0.36 pour RED-0D.
- On voit en confrontant directement les concentrations d'AOP simulées aux seules concentrations de HOA (graphique de gauche) que les allures journalières moyennes des concentrations modélisées et issues de la mesure sont alors beaucoup plus ressemblantes que lors de la comparaison à HOA total. Le premier pic est notamment visible dans les deux approches, et suivi d'une décroissance des concentrations en journée. Il est possible que la surestimation de la hauteur de couche limite en journée soit responsable de la décroissance trop rapide de l'AOP dans le modèle, même dans sa version la plus optimale. Le second pic n'est en revanche pas visible dans les sorties de modèle RED-0D bien qu'il le soit nettement dans la version de référence : il est possible que les émissions routières d'AOP de fin de journée soient insuffisantes dans cette version pour créer une augmentation des concentrations dans la couche limite urbaine. L'absence de restitution de ce dernier pic explique le fait que le coefficient de corrélation de RED-0D reste inférieur à celui de la version

de référence. Néanmoins, le schéma RED-OD présente cette fois un biais moyen 4 à 5 fois plus faible que la version de référence (-0.3 contre $+1.4 \mu\text{g.m}^{-3}$) et une NRMSE également plus faible (91.1 contre 326.4%).

Les émissions de trafic représentent dans notre inventaire plus de 90% des émissions d'AOP pour le mois de Juillet (cf. Annexe C). Si l'on suppose que cette source bien connue est représentée de manière satisfaisante dans l'inventaire, alors on peut en déduire que le modèle RED-OD propose une représentation plus réaliste des quantités de particules organiques primaires issues du trafic en zone urbaine que REF qui les surestime. Cette analyse de spéciation de HOA nous permet en outre d'identifier avec une bonne confiance la source manquante dans le modèle (les émissions liées à la restauration ne sont pas incluses dans les inventaires d'émission), qui explique à elle seule une part importante de l'écart entre la version RED-OD de CHIMERE et les calculs PMF. Cette source manquante ayant un profil diurne très différent du trafic routier, et semblant prédominante localement en termes de masse, elle explique également la corrélation insatisfaisante entre les sorties RED-OD et la fraction primaire totale. Au final, cette analyse permet de valider l'approche RED-OD, et met en exergue une forte surestimation de l'AOP urbain issu du trafic lorsque CHIMERE considère un AOP non volatil.

Concernant les mesures réalisées sur les sites du SIRTa et du GOLF il n'est évidemment pas à exclure qu'une quantité des HOA mesurés soit aussi induite par la production locale ou régionale d'aérosols organiques issus des émissions de la restauration, même si l'analyse 3-facteur n'a pas abouti. Selon Freutel et al. (2013), cette hypothèse d'une source « restauration » importante permettrait d'expliquer la faible corrélation que les auteurs ont trouvé entre les HOA 2-facteurs et des émissions du trafic routier (carbone suie : $R_{\text{SIRTa}}=0.26$ et $R_{\text{GOLF}}=0.27$, ou encore NOx : $R_{\text{SIRTa}}=0.29$ et $R_{\text{GOLF}}=0.09$). Ainsi, au LHVP avec l'analyse 3-facteurs le coefficient de corrélation (R_{LHVP}) des HOA passe de 0.36 pour l'analyse 2-facteurs à 0.72 pour le carbone suie et de 0.26 à 0.55 pour les NOx.

c. Spéciation secondaire : les OOA

Analyse PMF 2-facteurs

Le même travail de comparaison a été effectué sur la fraction secondaire de l'aérosol organique à travers la confrontation directe des concentrations d'OOA et des différentes fractions secondaires de l'aérosol organique modélisé.

Dans le cas du schéma RED-OD, nos sorties de modèle nous permettent de différencier les AOS issus de l'oxydation de COV biogéniques ou anthropiques (BSOA et ASOA) de ceux issus de l'oxydation des AOP (OPOA). La Figure V-15 et la Figure V-16 montrent l'évolution temporelle des concentrations massiques ainsi que les profils journaliers moyens d'OOA mesurées (trait noir) et simulées (ASOA - jaune; BSOA - vert; OPOA - rouge) dans la version de référence (à gauche) et dans la version RED-OD (à droite).

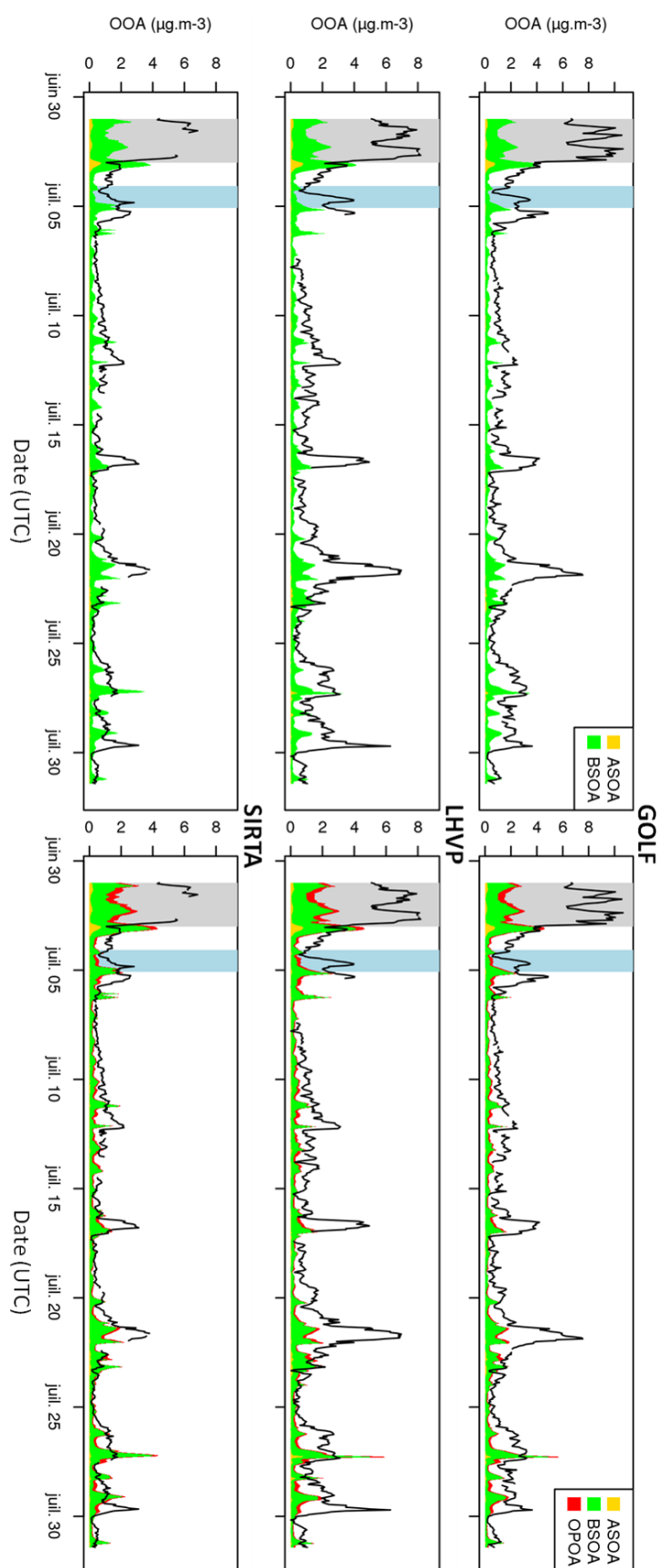


Figure V-15 - Evolution temporelle des concentrations d'OOA observées (en noir) et simulées par le modèle REF (à gauche) et RED-OD (à droite), les fractions associées à l'AOS d'origine anthropique et biogénique sont respectivement en jaune et en vert tandis que l'AOS issu de l'oxydation des AOP est en rouge.

Tableau V-7 - Statistiques de comparaison des concentrations massiques d'OOA durant la campagne d'été MEGAPOLI.

OOA ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	MB	NMB (%)	RMSE	NRMSE (%)	R
GOLF					
REF	-1.4	-71.5	2.2	113.3	0.61
RED-OD	-1.2	-61.9	2.1	103.8	0.65
LHVP					
REF	-1.3	-69.6	1.9	105.4	0.58
RED-OD	-1.1	-58.6	1.8	95.6	0.61
SIRTA					
REF	-0.5	-47.9	1.0	102.1	0.49
RED-OD	-0.3	-32.3	0.9	92.5	0.55

Ici comme précédemment on se trouve face à une sous-estimation du modèle quelle que soit la version (biais moyen de -0.3 à -1.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ cf. Tableau V-7). Bien évidemment les deux modèles ayant effectué leurs calculs dans les mêmes conditions d'émission de précurseurs gazeux, les concentrations d'AOS anthropiques et biogéniques sont semblables. Par conséquent la faible augmentation du coefficient de corrélation ($0.49 < R_{\text{ref}} < 0.61 - 0.55 < R_{\text{RED-OD}} < 0.65$) est uniquement imputable à la formation d'OPOA. Néanmoins, cette augmentation de la formation d'OPOA est loin de combler l'écart avec les mesures. Si l'on regarde les profils journaliers moyens (Figure V-16) on observe que les concentrations d'OPOA constituent en effet un bruit de fond faible et presque constant en moyenne durant la journée, qui représente 15% environ de l'AOS total modélisé. Et lors de l'épisode de pollution secondaire du 1er et du 2 juillet, on observe bien une concentration plus importante d'OPOA par rapport au reste de la période, mais les concentrations d'AOS total simulées restent 2 à 3 fois plus faibles que les valeurs d'OOA.

Ce que l'on observe également c'est une participation forte de l'AOS biogénique simulé (en vert) à l'AOS total modélisé, avec des pointes marquées durant certaines périodes qui coïncident assez bien avec les pointes d'OOA issues des calculs PMF. Sur les cycles diurnes moyens on voit que cette fraction représente une part significative du total mesuré, mais qu'elle ne permet pas de reproduire le pic de concentration modéré et étalé observé en milieu de journée, typique des produits secondaires dépendant de la température et de l'intensité de la photochimie. La couche limite excessivement haute en milieu de journée contribue à créer un écart entre mesures et modèle. Mais il est peu probable que ce biais soit responsable d'écarts aussi forts et systématiques. Il manque certainement aussi dans RED-OD une source d'AOS qui permette de changer la structure temporelle des séries d'AOS produites par CHIMERE REF. Nous pouvons imaginer qu'il manque des processus d'évolution de la matière organique comme vu dans le chapitre précédent. Nous pouvons également penser que, dans RED-OD, l'OPOA issu d'une fraction volatile de l'AOP plus significative pourrait combler une partie du pic d'OOA en cours de journée. Enfin, la production d'AOS biogénique dans CHIMERE est sans doute aussi à questionner, et un raffinement des émissions et du schéma chimique biogénique doit être considéré, comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent. Par exemple, avec l'approche RED-OD que nous avons développée, nous pouvons envisager l'implémentation de schémas explicites futurs dans CHIMERE, associés à d'autres précurseurs d'AOS tels que l'isoprène et les monoterpènes. Cette approche pourrait, via des tests de sensibilité à des schémas réduits, aider à diagnostiquer une partie de l'écart mesures-modèle sur l'AOS.

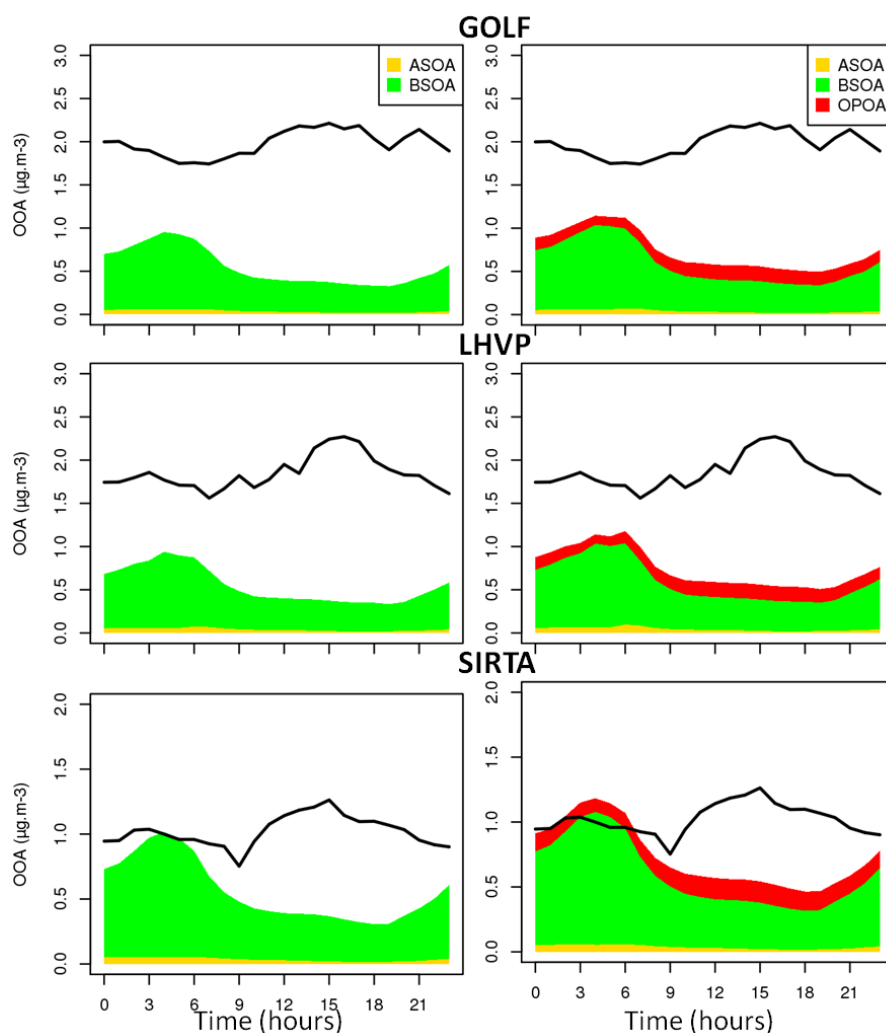


Figure V-16 - Profils journaliers moyens de OOA observées (en noir) et simulés (ASOA – jaune ; BSOA – vert et OPOA - rouge) par le modèle REF (à gauche) et le modèle RED-OD (à droite) sur le mois de Juillet.

Comme effectué précédemment avec l'AOP, pour apporter des réponses à ces interrogations, nous avons représenté sur le camembert de la Figure V-17 la contribution des produits d'oxydation de nos 5 précurseurs à la formation d'AOS dans RED-OD. Contrairement à ce que nous avons vu pour l'AOP, tous les précurseurs contribuent significativement à la formation d'AOS. En effet, même si la pression de vapeur du dodécane est importante et que ses rendements en AOS sont moindres par rapport aux autres précurseurs (cf. Figure V-13), sa contribution (8.1%) est significative du fait de la réduction rapide des pressions de vapeur saturante des produits d'oxydation, et de la part qu'il prend dans les émissions. Le contributeur le plus faible à l'AOS est l'octacosane (9.8%) car ses émissions sont faibles par rapport aux autres précurseurs et parce que sa pression de vapeur saturante étant faible, il est émis essentiellement comme AOP.

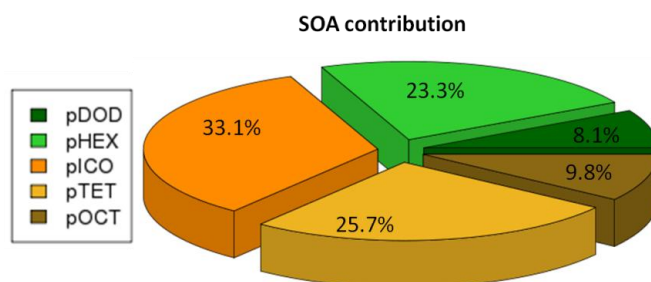


Figure V-17 - Contribution du dodécane (pDOD), de l'hexadécane (pHEX), de l'eicosane (pICO), du tetracosane (pTET) et de l'octacosane (pOCT) à l'aérosol organique secondaire.

d. Partage primaire-secondaire

Afin d'évaluer la restitution du partage de l'AO entre les fractions primaire et secondaire, nous avons tracé le pourcentage massique mesuré et simulé par les deux versions du modèle, en moyenne pour chaque journée de mesure, et sur les 3 stations. Les comparaisons réalisées sur les sites du GOLF et du SIRTa sont présentées en annexe D. Celles pour le LHVP, site représentatif des deux autres, sont présentées ci-dessous en Figure V-18.

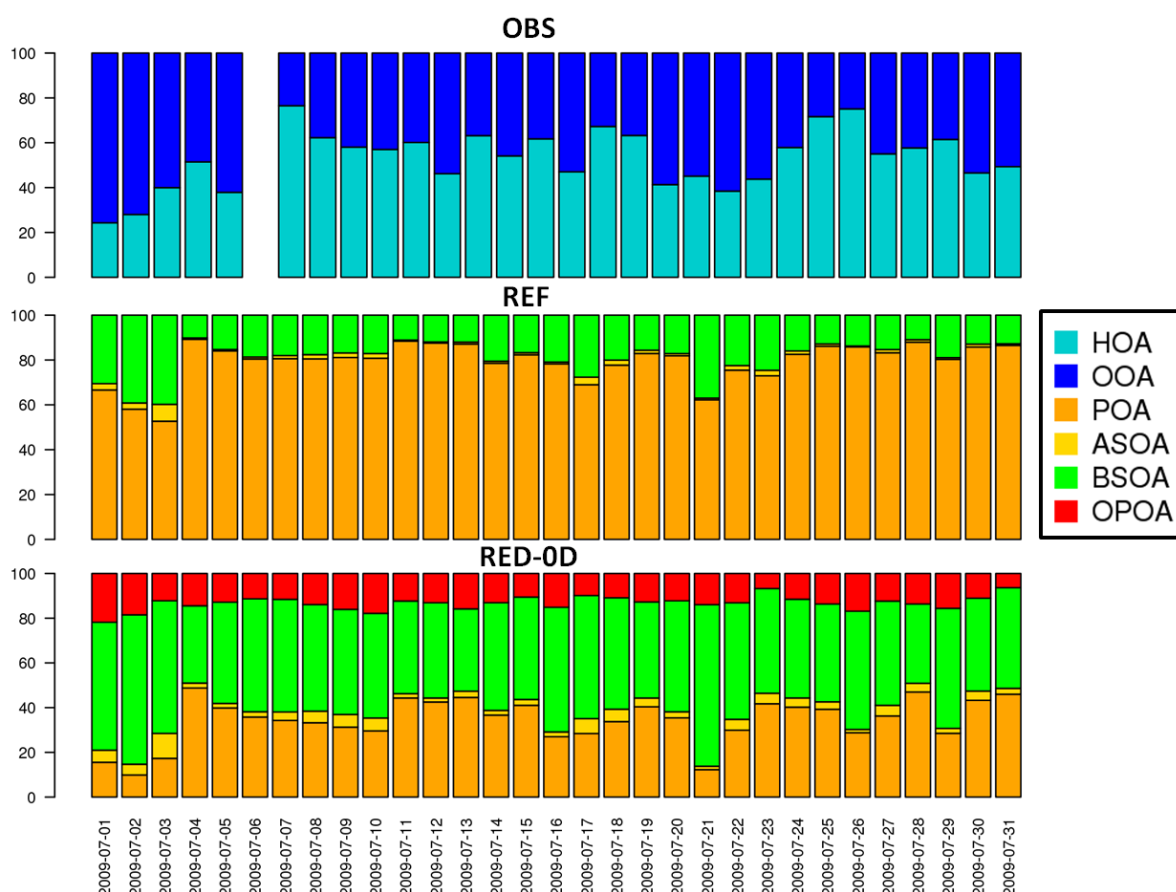


Figure V-18 – Contribution (en % massique) des constituants de l'aérosol organique à l'aérosol organique total pour le site du LHVP. Les observations (HOA et OOA) sont présentées en haut, les résultats du modèle de référence (POA, ASOA et BSOA) au centre et ceux du modèle RED-0D (POA, ASOA, BSOA et OPOA) en bas.

D'après les observations, la spéciation HOA OOA est très partagée (environ 50%-50%) entre les deux fractions, même si la fraction secondaire prédomine nettement (60 à 80%) dans les épisodes de vent d'Est tels que celui observé le 1^{er} et 2 juillet ou encore autour du 22 juillet. Le modèle REF ne permet pas de restituer un vieillissement réaliste de l'AOS puisque tout au long de la campagne la fraction primaire prédomine à près de 80% de la masse totale, même si une augmentation de la part secondaire est restituée durant les deux premiers jours (seulement 60% de primaire, soit 40% d'AOS). A l'inverse, le modèle RED-OD représente mieux la spéciation primaire/secondaire moyenne et sur les épisodes mentionnés, même si on observe toujours un manque significatif d'AOP à l'émission. Sur toute la campagne, la part de l'AOP à l'AO dans RED-OD varie de 20% à 40% seulement. L'utilisation d'un rapport SVOC/AOP plus grand ou l'ajout d'une nouvelle source d'AOP pourrait conduire à se rapprocher d'autant de la spéciation calculée par l'approche PMF.

Notre modèle RED-OD présente donc l'avantage d'une meilleure compréhension de la spéciation de l'AOP et de son vieillissement, par la prise en compte du caractère volatil partiel de l'AOP des cadastres d'émissions. Il présente aussi l'intérêt d'une grande modularité sur les émissions (quantité, spéciation, propriétés) et la possibilité d'ajout de schémas de production d'AOS (OPOA, ASOA, BSOA). C'est donc une version de CHIMERE particulièrement adaptée à des tests tridimensionnels rapides de schémas explicites réduits, et d'amélioration des CTM par l'état de l'art des connaissances en physico-chimie des polluants (chambres, modèles OD).

V / 3. Campagne d'hiver MEGAPOLI

La campagne d'hiver MEGAPOLI s'est déroulée du 15 janvier au 15 février 2010. Elle avait les mêmes objectifs que ceux de la campagne d'été, et visait à y apporter une variabilité saisonnière, notamment du fait de l'existence de sources supplémentaires fortes, liées à la combustion de biomasse (domestique ou industrielle). A partir de 60 études recensant des données AMS conduites en Europe sur l'aérosol organique, Belis et al. (2013) ont mis en évidence le fait que quel que soit l'environnement ou les températures considérés, ce sont toujours les trois mêmes composants de l'aérosol organique qui prédominent: la combustion de biomasse (BBOA – Biomass Burning organic aerosol), celle de combustibles fossiles (HOA) et la formation d'aérosol organique secondaire (OOA). Sur cette figure issue de leurs travaux, on peut voir que quel que soit le type d'environnement considéré c'est la fraction secondaire qui prédomine sur les autres, et principalement en milieu rural ou lorsque les températures sont élevées (activité photochimique plus importante). La contribution de la combustion de biomasse est deux fois plus importante en milieu urbain que rural, et quatre fois plus grande quand les températures sont basses que par temps chaud.

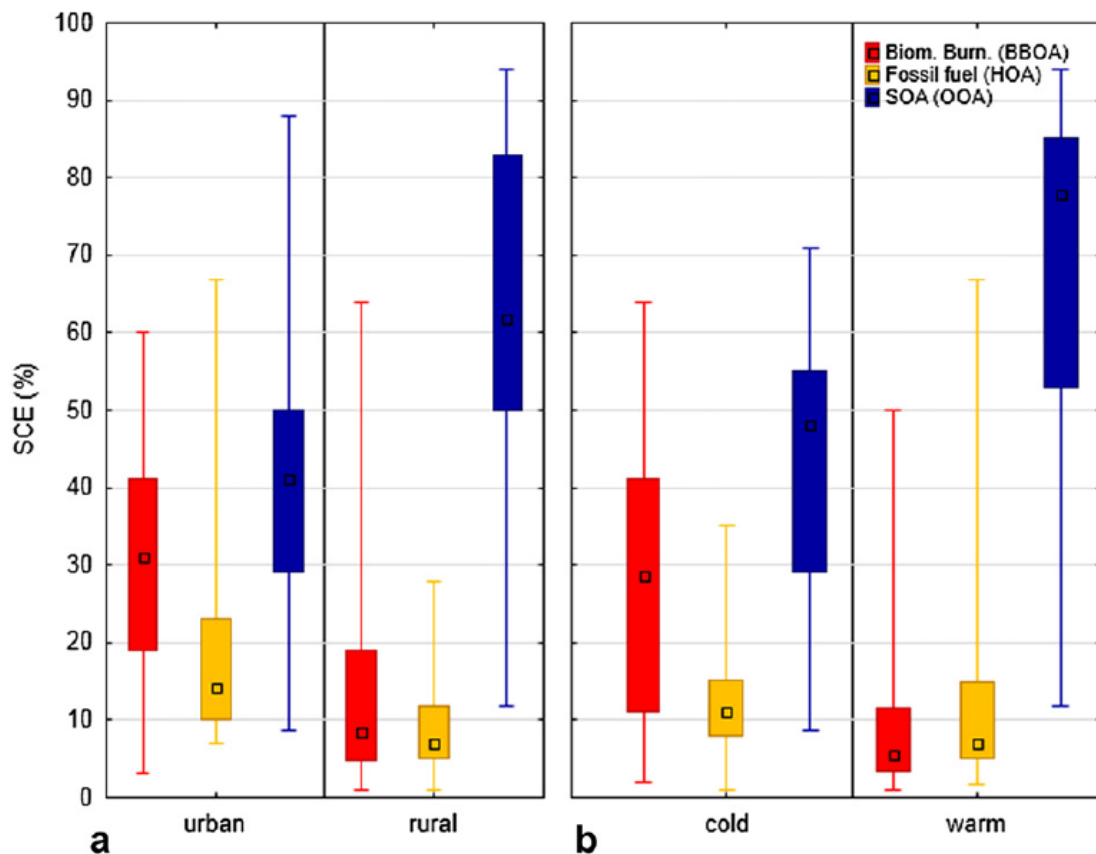


Figure V-19 – Boîtes à moustaches des contributions des trois principales sources d'aérosol organique (BBOA, HOA et OOA) en milieu urbain et rural (a) et pour des saisons froide et chaude (b). Résultats basés sur 60 séries de données (Belis et al., 2013).

La hauteur de couche limite est également moins importante en hiver qu'en été, en raison des conditions météorologiques différentes. Par conséquent, les concentrations de polluants dans l'atmosphère peuvent être plus importantes et cet élément de saisonnalité fait aussi partie de ceux que la campagne doit caractériser. Enfin, une diminution des températures (favorisant le partage vers la phase particulaire) entraîne également une augmentation des concentrations d'aérosol organique, tandis qu'un ensoleillement plus faible réduit l'activité photochimique. Au vu de ces éléments, nous nous attendons à observer une augmentation significative des concentrations d'AOP et une réduction de celles d'AOS.

V / 3.1. Conditions météorologiques

Les paramètres météorologiques fournis par le SIRTa (température à 2 mètres, humidité relative, vitesse et direction du vent à 10 mètres et hauteur de couche limite) ont été analysés suivant la même procédure que celle suivie pour la campagne d'été. La Figure V-20 présente la comparaison des simulations WRF utilisées par CHIMERE aux observations météorologiques, tandis que les résultats statistiques sont donnés dans le Tableau V-8.

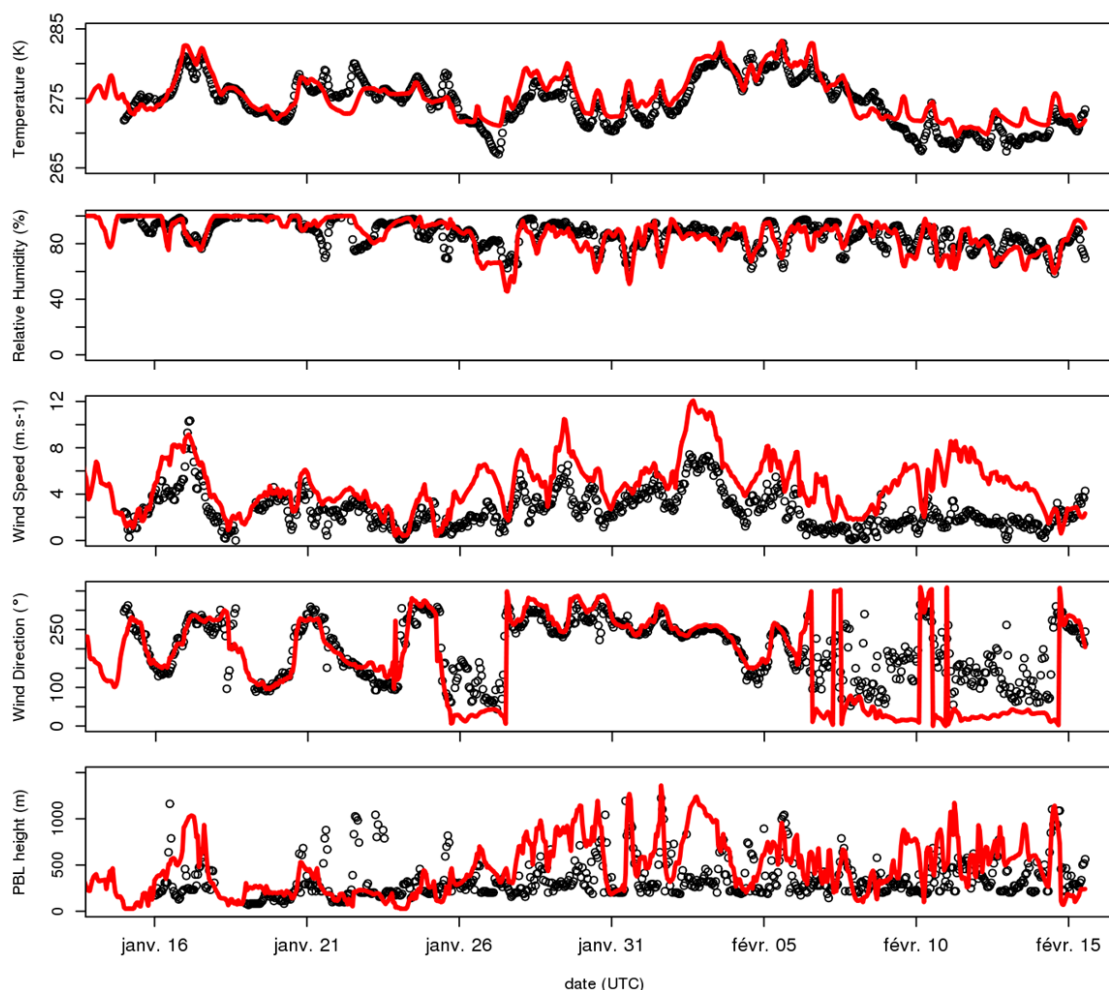


Figure V-20 - Paramètres météorologiques mesurés (points noirs) et simulés (ligne rouge) à la station SIRTA. La température, l'humidité relative, la vitesse et la provenance du vent ainsi que la hauteur de la couche limite (PBL) sont reportées ici avec une résolution horaire.

La température mesurée lors de la campagne hivernale présente une amplitude et une variabilité dans les cycles diurnes beaucoup moins marquées en hiver. Le modèle reproduit de manière satisfaisante l'évolution temporelle de la température avec une corrélation de 0.88 tandis que le biais moyen est de +0.9 °C et la NRMSE très faible (<1%). A noter cependant que le modèle ne capture pas toute l'amplitude de la chute des températures lors des journées du 26 janvier (minimum autour de -5°C) et du 10 au 15 février (environ 0°C) ni l'augmentation des températures les 21 et 25 janvier (jusqu'à 12°C).

En ce qui concerne l'humidité relative, la période hivernale est marquée par un taux d'humidité très important et relativement constant tout au long de la campagne (90% en moyenne). Même si la corrélation est légèrement plus faible que celle calculée en été (0.66 contre 0.74) ce paramètre reste très bien représenté avec même une diminution de la NRMSE (9.7% contre 28.3% en été). Cette diminution est certainement induite par l'absence d'alternances très marquées comme celles observés durant l'été. En ce qui concerne le vent, le modèle restitue bien l'alternance des directions de vent, les vents tournant d'Est en Ouest les premiers jours (jusqu'au 24 janvier). Mais certaines directions sont mal reproduites, en particulier lorsque les vents sont très faibles. C'est le cas des 25

et 26 janvier, WRF prédisant un vent de Nord-est tandis que les mesures observent un vent plutôt de Sud-est. Le même résultat est obtenu sur la période froide et peu ventée du 6 au 14 février, associée à des vents de Sud-est à Sud. Par vents d'Ouest dominants, le modèle reproduit en revanche beaucoup mieux la situation (voir du 27 janvier au 5 février). De même qu'en été, le modèle surestime toujours les plus faibles vitesses de vent (environ 4m.s^{-1} contre moins de 2m.s^{-1} dans la mesure sur toute la fin de la période). Mais la surestimation des vitesses de vent est aussi observable le reste du temps, malgré une très bonne restitution qualitative de l'évolution du vent dans le temps (alternance de situations ventées ou pas).

Enfin la corrélation entre le modèle et les observations souligne une mauvaise représentation de la hauteur de la couche limite par le modèle ($R=0.38$). La Figure V-21 qui présente le profil journalier moyen de la hauteur de la couche limite souligne une surestimation nocturne par le modèle, la hauteur moyenne simulée étant supérieure à 400 m quel que soit le moment de la journée alors que les mesures décrivent une décroissance de 400 à 200 mètres de la fin de journée à la fin de nuit puis à nouveau une augmentation dès 6h du matin. Ce manque de variabilité diurne génère un important biais positif (+151.9 m) et s'avère responsable du faible coefficient de corrélation mentionné ci-dessus. Ce comportement du modèle s'explique facilement par la surestimation des vitesses de vent, la température au sol étant assez globalement assez faible, et la hauteur de couche limite étant dans ce cas pilotée par l'action mécanique des vents.

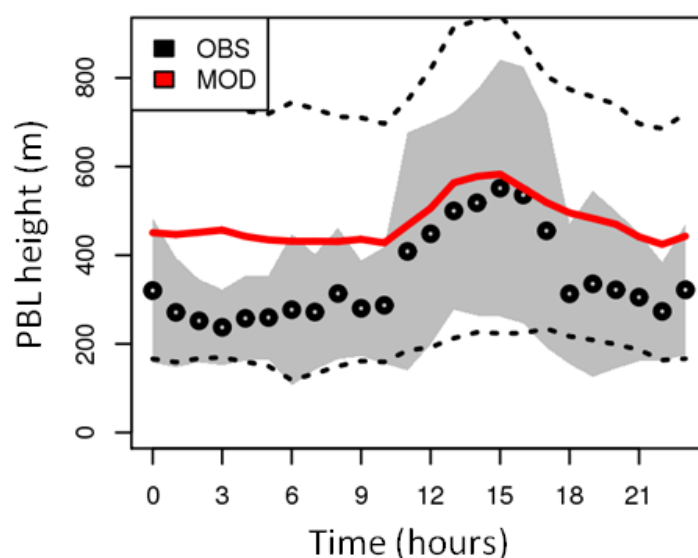


Figure V-21 - Evolution journalière moyenne de la hauteur de la couche limite, les points noirs représentant les données d'observations et la ligne rouge la simulation WRF. La zone grisée et les tirets représentent un écart-type pour la courbe considérée.

Tableau V-8 – Résultats statistiques des paramètres météorologiques des simulations WRF durant la campagne hiver.

Site SIRT, Palaiseau	MB	NMB (%)	RMSE	NRMSE (%)	R
Température (°C)	+0.9	+0.3	1.9	0.7	0.88
Humidité Relative (%)	-0.8	-0.9	8.3	9.7	0.66
Vitesse du vent (m.s^{-1})	+2.2	+81.6	2.7	101.6	0.61
Direction du vent (°)	-23.3	-11.7	76.2	38.4	0.75
Hauteur de la couche limite (m)	+151.9	+43.9	335.5	97.0	0.36

Cette forte surestimation de la couche limite peut engendrer une sous-estimation des concentrations de l'aérosol organique par le modèle. En effet, plus la hauteur de couche limite est importante et plus la diffusion des polluants est importante. A noter cependant que malgré cette surestimation, le modèle prédit par moment des hauteurs de couche limite très faibles (inférieures à 50m) comme pour les journées du 15 et 24 janvier ou encore les 8 et 14 février, ce qui peut comme en été entraîner de forts pics de polluants primaires.

Comme précédemment, nous avons représenté sur la Figure V-22 les roses des vents avec à gauche les observations et à droite le modèle. Le biais sur le vent a les mêmes conséquences que pour l'été. La comparaison donne un coefficient de corrélation plus faible qu'en été mais qui reste satisfaisant (0.61 contre 0.72 en été). A cette saison, les vents dominants ne proviennent pas majoritairement d'une mais de deux directions privilégiées : le Nord-est (situation anticyclonique froide) et l'Ouest (situation plus ventée, températures plus douces). Le modèle reproduit de manière satisfaisante la diversité des régimes de vent avec un coefficient de corrélation de 0.74 (contre 0.58 en été) même si la fréquence des vents de Nord/Nord-est est surestimée par le modèle (17% contre 11% pour les observations) au détriment des vents d'Est à Sud-est notamment.

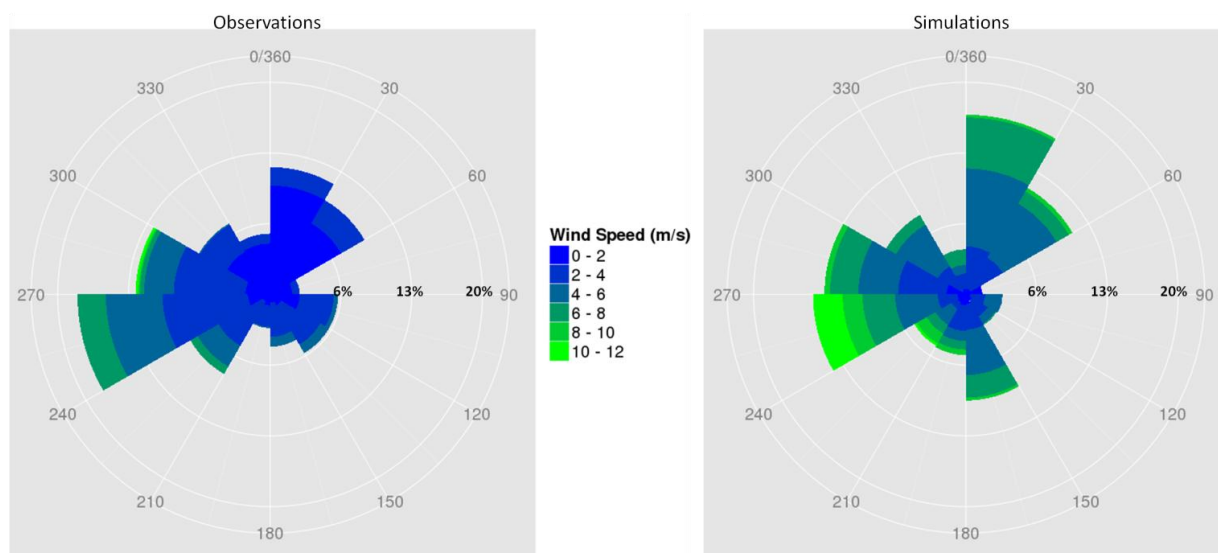


Figure V-22 - Roses des vents observée et simulée à la station SIRTa indiquant la provenance (°) et la vitesse du vent (en m.s^{-1}) durant la campagne d'hiver MEGAPOLI. La fréquence est indiquée ici en pourcentage du temps total.

V / 3.2. Restitution des concentrations d'oxydes d'azote et d'ozone

La Figure V-23 présente l'évolution des concentrations mesurées de NO_x et d'ozone pour la période du 15 janvier au 15 février 2010 pour les trois sites de mesures (GOLF, LHVP et SIRTa). Les concentrations de NO_x sont beaucoup plus fortes sur les sites de mesures du GOLF et du LHVP, avec un bruit de fond légèrement plus élevé au LHVP en raison de son caractère urbain, et du phénomène d'accumulation de polluants primaires locaux qui s'observe en hiver dans les zones urbaines. Pour cette même raison, les pics observés au LHVP présentent une amplitude beaucoup plus importante qu'ailleurs. Comme attendu, les concentrations d'ozone sont plus faibles en hiver en raison d'un rayonnement solaire moins important inhibant la production photochimique, à l'origine d'un bruit de

fond troposphérique plus bas. Le site du SIRTa étant rural, les concentrations d'ozone y sont plus importantes (à l'inverse des concentrations de NO_x). Toutefois certaines journées sont marquées par des concentrations très faibles d'ozone (les 17-23 janvier et 12 février) ce qui traduit une accumulation régionale de NO_x et la titration conséquente de l'ozone durant ces périodes.

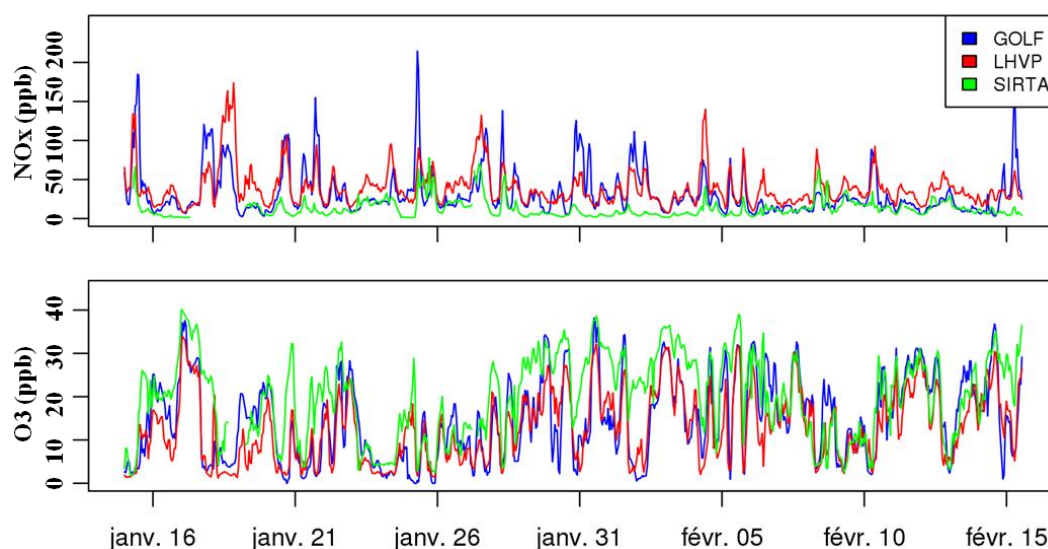


Figure V-23 - Evolution horaire des concentrations d'ozone et de NO_x (en ppbv) mesurées sur les 3 stations de mesures (GOLF – bleu ; LHVP – vert ; SIRTa – vert) durant la campagne d'hiver.

Le Tableau V-9 présente les outils statistiques permettant d'évaluer les concentrations d'ozone et de NO_x simulées par le modèle. Les coefficients de corrélation présentent de fortes divergences selon le site de mesure considéré ($0.32 < R < 0.66$). Toutefois, comme pour la période estivale, le modèle reproduit très difficilement les concentrations de NO_x avec des NRMSE très importantes (>100%) pour les trois sites de mesures (cf. Annexe E). Ces valeurs s'expliquent par des pointes ponctuelles de NO_x très fortes dans le modèle, associées à une hauteur de couche limite par moment beaucoup trop basse (inférieure à 50 m) par rapport à celle mesurée. A l'inverse, les coefficients de corrélation pour l'ozone sont très similaires ($0.52 < R < 0.61$) pour les trois stations mais plus faibles que celles observées en été ($0.63 < R < 0.74$).

Tableau V-9 - Résultats statistiques des concentrations des polluants gazeux (O₃ et NO_x) durant la campagne hiver.

Stations	MB	NMB (%)	RMSE	NRMSE (%)	R
GOLF					
Ozone (ppbv)	-1.6	-10.7	10.1	68.3	0.52
NO _x (ppbv)	+1.0	+7.9	34.1	264.9	0.32
LHVP					
Ozone (ppbv)	+0.3	+1.5	9.1	45.9	0.56
NO _x (ppbv)	+6.1	+18.8	34.4	106.6	0.52
SIRTa					
Ozone (ppbv)	-6.5	-16.7	11.1	28.4	0.61
NO _x (ppbv)	+9.4	+73.6	17.0	132.7	0.66

V / 3.3. Evaluation de l'aérosol organique

La Figure V-24 représente les concentrations d'aérosols organiques mesurées (en noir) et simulées par CHIMERE (version REF en bleu – version RED-OD en rouge) ainsi que les profils journaliers moyens pour les 3 sites de mesure (GOLF, LHVP et SIRTA) durant la campagne d'hiver de MEGAPOLI. Comme pour la campagne d'été, les concentrations d'AO simulées correspondent à la somme de l'AOP, des AOS anthropiques et biogéniques et - pour le modèle RED-OD - de l'AOS issu de l'oxydation de l'AO primaire (OPOA). Les concentrations d'AO mesurées en hiver (environ 6 à 7 $\mu\text{g.m}^{-3}$) sont en moyenne supérieures d'un facteur 2 à 3 à celles mesurées en été (2 à 4 $\mu\text{g.m}^{-3}$). Comme mentionné précédemment, ceci peut s'expliquer par des émissions de polluants primaires plus importantes combinés à une hauteur de couche limite plus faible limitant ainsi la diffusion de ces polluants. De plus, à l'inverse de l'été les pics d'AO sont plus irréguliers et surtout très fins ce qui révèle un caractère primaire dominant (par exemple les 15 et 30 janvier ainsi que les 4 et 15 février). Enfin, le bruit de fond est très important sur les trois stations comme nous pouvons le voir sur la période du 10 au 14 février où les concentrations d'AO ne redescendent jamais en dessous de 5 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

On observe que les deux modèles produisent une évolution temporelle très similaire pour la matière organique. Les analyses statistiques de l'aérosol organique sont données dans le Tableau V-10. Ce tableau confirme cette première impression, avec des corrélations à la mesure assez similaires pour les deux versions du modèle. De manière globale, et à l'exception de certains pics comme celui du 26 janvier, le modèle reproduit assez bien les ordres de grandeur ainsi que la variabilité temporelle des concentrations d'OA contrairement à la période estivale. Cela pourrait s'expliquer par une modification du rapport de force des sources en faveur d'une situation mieux reproduite par le modèle (moins de COA et une contribution plus forte du chauffage domestique et du trafic routier beaucoup mieux contraints dans l'inventaire). Mais si l'on regarde à fine échelle de temps (heure), les pics de concentrations ne sont pas toujours bien en phase avec la mesure. Les pics simulés sont même parfois surestimés dans les zones soumises aux émissions (LHVP, mais aussi GOLF). Chaque fois que cela arrivait, nous avons pu relier ce phénomène à une période (même courte, de quelques heures) où le modèle était forcé par une valeur extrêmement basse de la couche limite (50m). C'est le cas pendant une partie des journées du 25 janvier et du 8 février. Ce phénomène ponctuel et erratique, couplé à une surestimation de la couche limite en période ventée, donne une mauvaise corrélation modèle-mesures à l'échelle horaire, comprise entre 0.4 et moins de 0.6 pour les 2 versions de CHIMERE. Logiquement, c'est au SIRTA (moins primaire) que les corrélations sont meilleures ($0.54 < R < 0.58$). Au GOLF et au LHVP les coefficients R sont compris entre 0.42 et 0.51. Du point de vue quantitatif, c'est toujours la version de référence qui propose les concentrations les plus hautes, mais la différence entre REF et RED-OD est nettement moindre en hiver. La fraction volatilisée de l'AO dans RED-OD est logiquement moindre à cette saison. Si l'on s'attarde sur la période spécifique du 26 janvier, on note qu'aucune des versions du modèle ne capture l'amplitude et la durée des pics observés. Ce pic, très large, pourrait être associé à une source diffuse régionale ou à un épisode de transport (pollution secondaire) que le modèle ne peut restituer du fait d'une mauvaise reproduction de l'origine du vent (Nord/Nord-est au lieu de Sud-est). Le même constat de non-restitution du pic est fait pour la période du 11 au 14 février. Ceci peut s'expliquer par la forte surestimation de la hauteur de couche limite (1000m contre 400m) durant cette période peu ventée, le modèle ne pouvant restituer une accumulation de polluants.

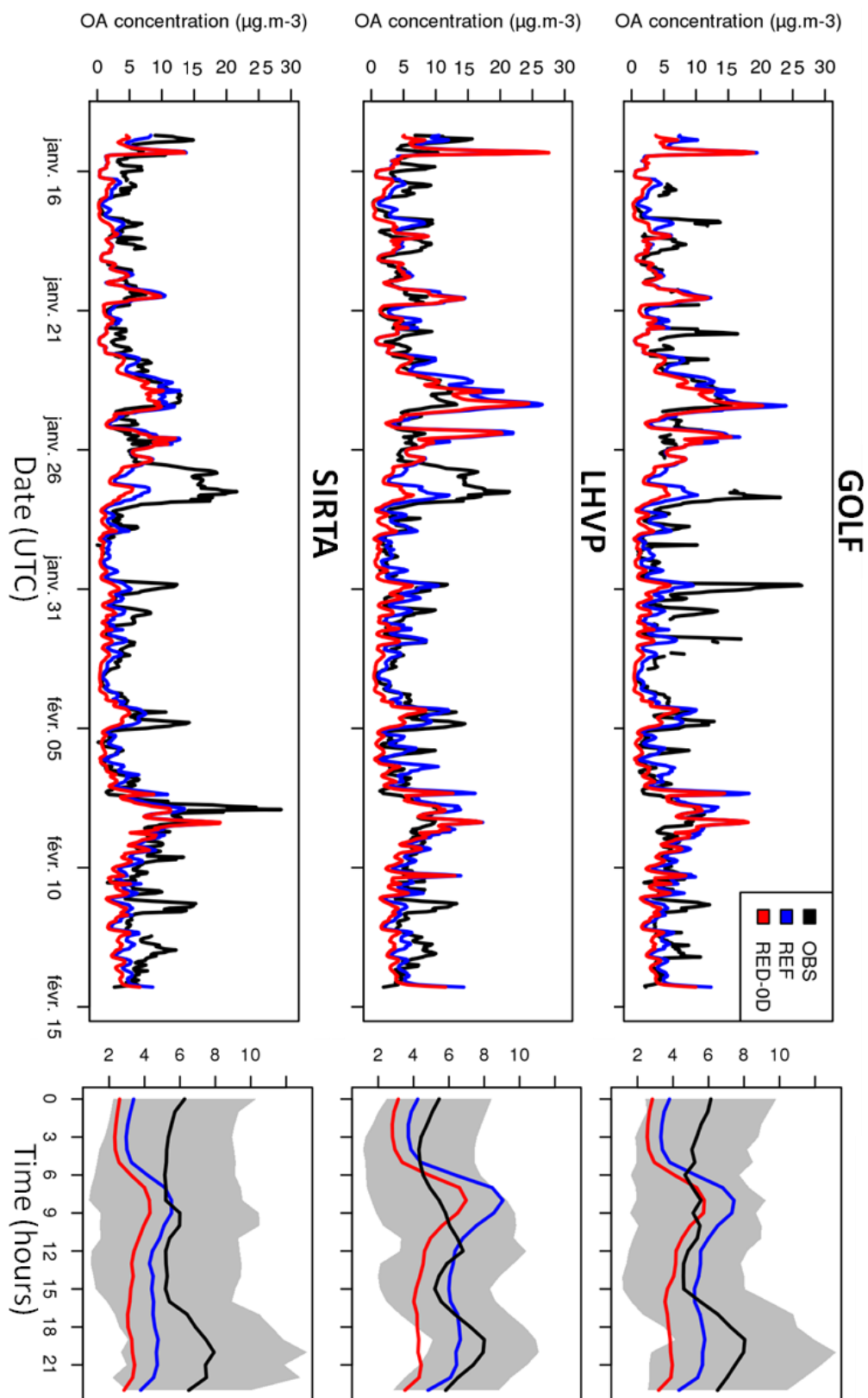


Figure V-24 - Evolution horaire des concentrations d'aérosol organique pour les 3 stations de mesures en hiver (GOLF, LHVP et SIRTIA). Evolution journalière moyenne sur les mêmes sites. Pour tous ces graphiques : en noir sont représentées les données d'observations (OBS), en bleu la simulation de référence du modèle CHIMERE (REF) et en rouge la nouvelle paramétrisation développée (RED-OD).

Les profils journaliers moyens confirment l'importance de cette tendance et montrent une non-correspondance entre les pics modélisés et mesurés. Le modèle de référence surestime le pic du matin sur les 3 sites. Le modèle RED-OD surestime également l'AO simulé le matin mais les valeurs absolues sont moindres. En ce qui concerne le pic de fin de journée, aucune des versions du modèle ne le reproduit, bien qu'il soit observé sur les trois sites. Comme discuté précédemment ceci peut en partie être attribué à l'absence d'émissions associées à la restauration dans les inventaires d'émissions. Mais au vu du changement de saison, d'autres sources peuvent intervenir. Nous avons donc repris les analyses PMF, pour la campagne hivernale.

Tableau V-10 - Résultats statistiques des concentrations de l'aérosol organique total mesurées aux 3 sites durant la campagne hiver.

AO ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	MB	NMB (%)	RMSE	NRMSE (%)	R
GOLF					
REF	-0.5	-7.8	3.7	63.7	0.51
RED-OD	-2.0	-33.7	4.3	73.0	0.45
LHVP					
REF	+0.2	+3.2	4.0	67.9	0.48
RED-OD	-1.5	-25.7	4.3	72.8	0.42
SIRTA					
REF	-1.6	-26.4	3.8	63.6	0.58
RED-OD	-2.7	-45.0	4.5	74.7	0.54

V / 3.4. Spéciation de l'aérosol organique

Les contributions relatives primaire et secondaire à l'aérosol organique ont été évaluées par analyse PMF (Crippa et al., 2013). Sur l'ensemble des sites, 5 types de fractions ont au total pu être caractérisées. L'origine de chacune de ces 5 fractions est rappelée ici brièvement :

- Les HOA sont associés aux composés primaires issus majoritairement du trafic routier.
- Les BBOA sont primaires et associés à la combustion de bois (domestique ou industrielle).
- Les COA proviennent de toute activité liée à la cuisine et contribuent également à l'AOP.
- Les OOA sont quand à eux d'origine secondaire et caractérisent une fraction très oxydée.
- Les OOA-BBOA qui résultent du vieillissement atmosphérique des BBOA sont donc associés à une fraction secondaire de l'AO. Cependant il n'est pas à exclure que cette fraction identifiée par PMF pourrait en fait représenter un mélange entre une fraction primaire BBOA et une fraction plus oxydée (OOA).

Des analyses 3-facteurs (HOA, BBOA et OOA) ont été conduites pour les trois stations. Des analyses 4-facteurs ont pu l'être pour le GOLF (HOA, BBOA, OOA et OOA-BBOA) et le SIRTA (HOA, BBOA, COA et OOA) et enfin une analyse 5-facteurs a été menée avec les données du LHVP (HOA, BBOA, COA, OOA et OOA-BBOA).

La Figure V-25 présente les contributions moyennes des composants de l'AO, sur l'ensemble de la période hivernale. Pour chaque site la figure présente les résultats des analyses PMF menées avec le plus petit et le plus grand nombre de facteurs.

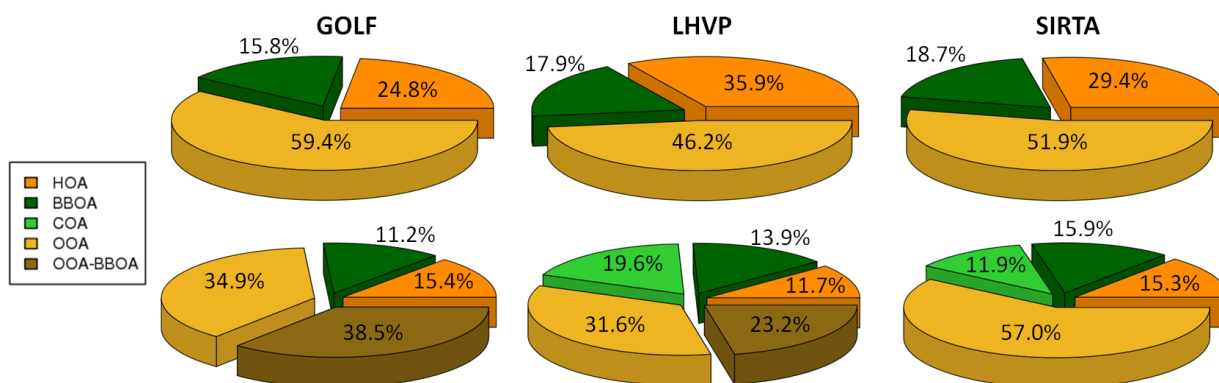


Figure V-25 – Contribution moyenne déterminée à l'aide d'analyses PMF 3 à 5-facteurs au GOLF, au LHVP et au SIRTÀ respectivement.

Dans l'analyse 3-facteurs, la contribution des espèces primaires en hiver est de 40% au GOLF, 48% au SIRTÀ et 54% au LHVP. Sur ces sites, la contribution des HOA urbains est globalement plus importante que celle de la combustion de biomasse (25 à 36% contre 16 à 19%). L'analyse 4- à 5-facteurs permet d'identifier des sources supplémentaires, et notamment une part secondaire (ou primaire oxydée) très importante de combustion de biomasse au GOLF (38%) et au LHVP (23%), et qui était cachée initialement dans OOA. Cette dernière fraction résulte en grande partie du vieillissement atmosphérique des polluants : cela implique un apport régional ou de plus longue distance de cette fraction (Crippa et al., 2013 ; Bressi et al., 2014). De même, une part importante de COA est identifiée dans les HOA sur le site parisien du LHVP et au SIRTÀ.

La détermination des différentes sources d'AO apparaît simple pour le site du LHVP qui est fortement influencé par les sources locales (trafic, chauffage urbain, restaurant...). En revanche, pour les stations du GOLF et du SIRTÀ aucun facteur associé respectivement au COA et aux OOA-BBOA n'a pu être isolé avec suffisamment de robustesse statistique.

a. L'aérosol organique primaire

Les concentrations d'AOP simulées par les deux versions de CHIMERE sont comparées à la somme des HOA et des BBOA issus de l'analyse 5-facteurs. Les émissions de COA n'étant pas incluses dans les inventaires d'émissions nous avons décidé de ne pas les inclure dans la comparaison. La Figure V-26, qui présente cette comparaison, montre une très forte surestimation de la quantité d'aérosol organique primaire par le modèle REF, à hauteur d'un facteur 2.5 à 4.3, mais aussi par la version RED-0D, avec un facteur 1.7 à 2.9 (Tableau V-11). La variabilité des concentrations simulées est grande, de même que la fréquence et l'amplitude des pics alors que la mesure fait état d'un bruit de fond assez peu variable et de pointes de concentration de faible intensité. Ces écarts sont particulièrement marqués sur les périodes du 22 au 24 janvier et du 8 au 10 février (installation de périodes plus froides que les jours précédents, et peu ventées) où aucune pointe particulièrement forte d'AO primaire n'est enregistrée aux stations du LHVP et du GOLF à l'inverse du SIRTÀ où l'on mesure un bruit de fond plus élevé en AOP. C'est une situation plutôt rare qui traduit la présence d'une source spécifique plus forte en zone rurale. Ce pic pourrait être associé aux émissions de chauffage domestique et notamment aux foyers ouverts. En effet, parmi tous les modes de chauffage, seul le

chauffage au bois représente une source significative de particules (90% des émissions de particules par le secteur du chauffage proviennent du combustible « bois » selon des données d'inventaire CITEPA fournies au LISA dans le cadre d'un programme de recherche). Cette source serait logiquement plus intense en périphérie (zones d'habitations isolées) qu'au centre de Paris. Malheureusement le modèle ne saisit pas cette spatialisation de l'épisode. Nous avons émis l'hypothèse que ceci est dû à une répartition du chauffage au bois ne distinguant pas le type de zone d'habitation. Pour vérifier ce point nous avons représenté en annexe F, la distribution spatiale des émissions liées au secteur 2 (chauffage industriel et domestique). Nous observons que la distribution spatiale des émissions est radiale, et probablement plus dépendante de la densité d'habitation que du type d'habitation. Ceci pourrait expliquer les divergences modèle-mesure sur l'AOP durant ces 2 périodes.

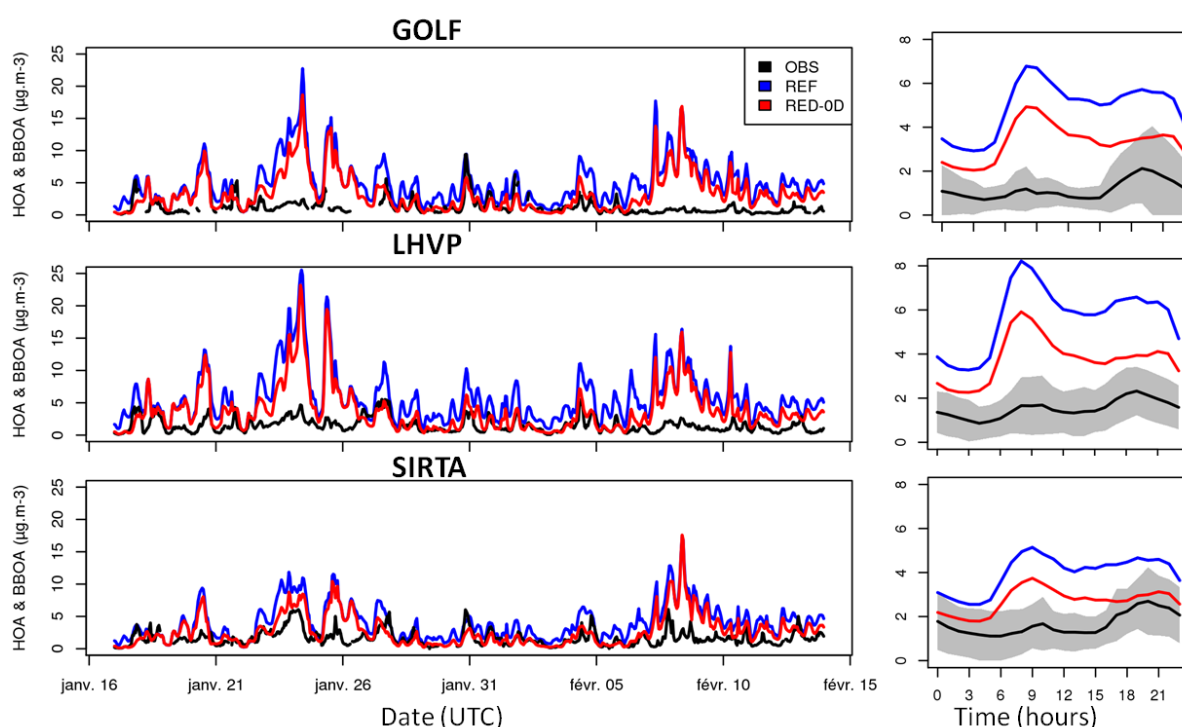


Figure V-26 - A gauche, évolution horaire des concentrations d'AOP et à droite, évolution journalière moyenne des concentrations d'aérosol organique primaire, pour les 3 stations de mesures. En noir sont représentées les données d'observation (OBS), en bleu la simulation de référence du modèle CHIMERE (REF) et en rouge la paramétrisation développée (RED-0D).

Tableau V-11 – Résultats statistiques des concentrations massiques d'aérosols organiques primaires (HOA et BBOA) sur les 3 sites de mesures durant la campagne MEGAPOLI hiver.

	AOP ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	MB	NMB (%)	RMSE	NRMSE (%)	R
GOLF						
REF		+3.9	+330.6	5.2	437.8	0.21
RED-0D		+2.2	+189.1	3.8	326.3	0.10
LHVP						
REF		+4.1	+272.9	5.4	356.0	0.50
RED-0D		+2.2	+147.6	3.9	256.9	0.40
SIRTÀ						
REF		+2.5	+148.8	3.4	203.7	0.55
RED-0D		+1.2	+70.3	2.5	149.7	0.46

b. L'aérosol organique secondaire

Les concentrations d'AOS simulées par les deux modèles sont comparées à la somme des OOA et des OOA-BBOA en Figure V-28 sous la forme de séries temporelles horaires mais aussi sous forme de profils journaliers moyens. Ici, l'effet de la volatilité des émissions d'AOP sur les quantités d'AOS est très faible. En effet, l'oxydation de l'AOP ne contribue que très peu à la formation d'AOS, et n'impacte quasiment pas les statistiques de comparaison présentées dans le Tableau V-12. Pour ces deux versions, les séries temporelles d'AOS montrent une absence quasi-totale de pointes de concentration dans le modèle, mais surtout aucune période réellement chargée en AOS sur 1 mois de simulation, ce qui trahit un vieillissement des précurseurs d'AOS presque inexistant dans CHIMERE en hiver alors que ce n'est pas le cas sur le terrain.

Si l'on compare les sorties de modèles aux mesures, la Figure V-28 montre que quelle que soit la version du modèle les AOS s'expriment sous la forme d'une ligne de base constante et extrêmement faible par rapport aux mesures (biais négatif moyen d'environ $3 \mu\text{g.m}^{-3}$, cf. Tableau V-12) ce qui confirme que la très faible ampleur de l'oxydation dans le modèle n'est pas réaliste. D'après les résultats, un important épisode de pollution secondaire est enregistré sur les trois stations le 24 janvier, le 27 janvier (10 à $14 \mu\text{g.m}^{-3}$) et durant toute la période froide (7 au 14 février). Quelle que soit la version du modèle utilisée cet épisode, probablement alimenté par du transport longue-distance, n'est pas du tout reproduit.

Afin de regarder plus en détails la manière dont l'AOS est produit dans CHIMERE RED-0D, nous avons présenté sur les camemberts de la Figure V-27 la contribution respective de chacun des 5 précurseurs à la formation d'AOP et d'AOS en hiver. Les 2 précurseurs les plus lourds (tétracosane et octacosane, en jaune et marron) forment ainsi beaucoup moins d'AOS qu'en été (3.9% et 1.7% respectivement contre 25.7% et 9.8%). De même, le C_{20} (en orange) contribuait très peu à la formation d'AOP en été (2.7%) tandis qu'il contribue en hiver à 33% de la masse d'AOP simulée. Ceci s'explique par la réduction de l'ensoleillement et la diminution des températures qui inhibent l'oxydation des précurseurs et favorisent le partage des précurseurs en faveur de la phase particulaire. La formation d'AOS anthropique dans le modèle en hiver semble être particulièrement inhibée par le manque d'activité photochimique.

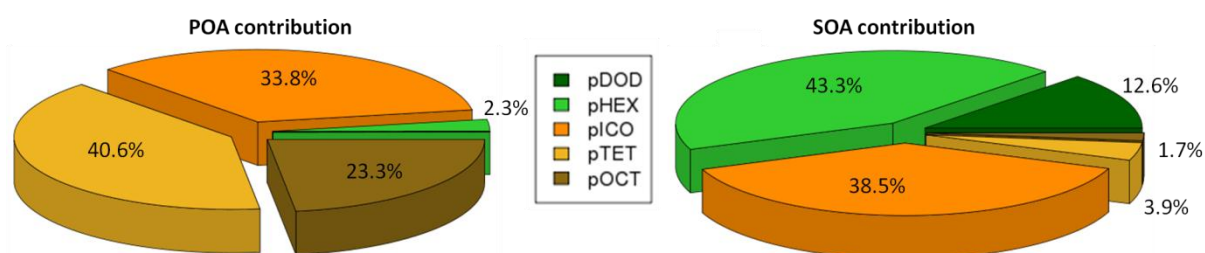


Figure V-27 - Contribution du dodécane (pDOD), de l'hexadécane (pHEX), de l'eicosane (pICO), du tétracosane (pTET) et de l'octacosane (pOCT) à l'aérosol organique primaire (POA) et secondaire (SOA) en hiver.

Au-delà du faible vieillissement photochimique des précurseurs, la quantité d'AOS en sortie de CHIMERE est également fortement réduite par le manque de précurseurs biogéniques dans l'atmosphère. La diminution des émissions biogéniques en hiver est un phénomène attendu.

Toutefois, une analyse de Zhang (thèse 2012) sur notre domaine et avec CHIMERE a montré que le modèle pouvait en plus sous-estimer les concentrations effectives d'un facteur 2 et 5 respectivement pour l'isoprène (dont les concentrations moyennes sont similaires à celles observées en été) et les monoterpènes. Ainsi, en plus d'une sous-estimation possible de l'activité photochimique dans CHIMERE, la sous-estimation de la formation d'AOS pourrait être accrue par un manque de représentation des précurseurs gazeux dans les émissions biogéniques.

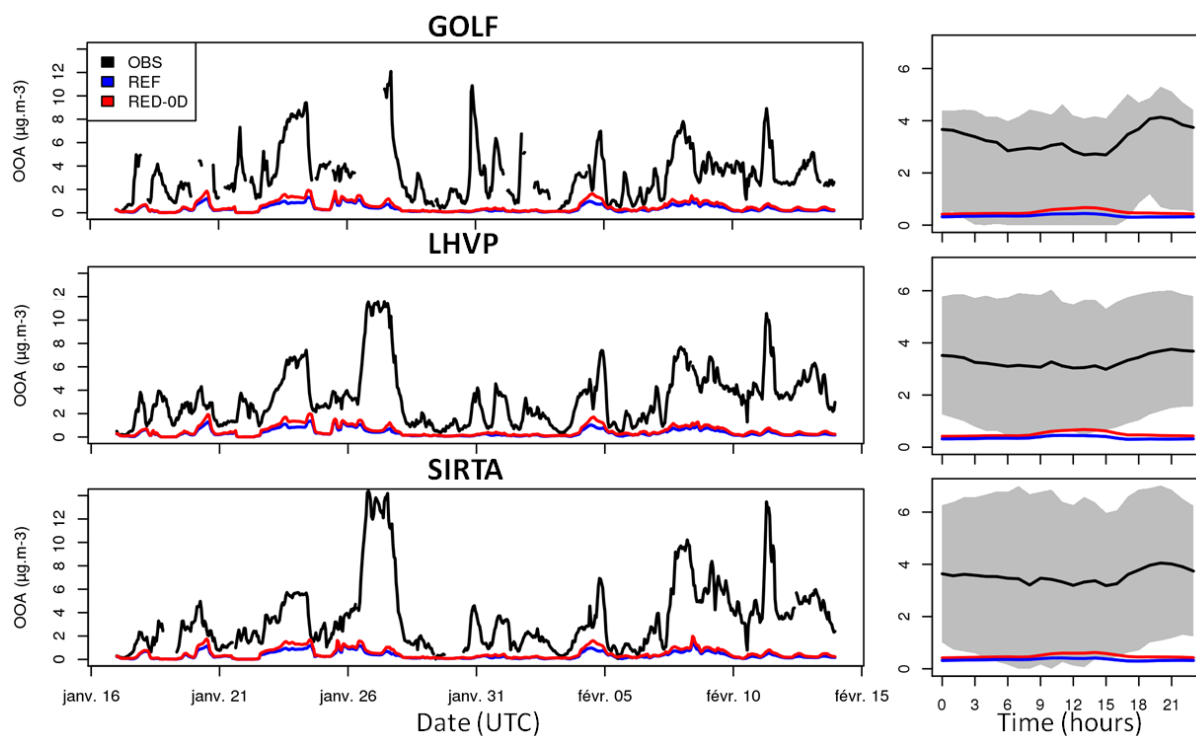


Figure V-28 - A gauche, évolution horaire des concentrations d'AOS et à droite, évolution journalière moyenne des concentrations d'aérosol organique, pour les 3 stations de mesures. En noir sont représentées les données d'observation (OBS), en bleu la simulation de référence du modèle CHIMERE (REF) et en rouge la paramétrisation développée (RED-0D).

Tableau V-12 - Résultats statistiques de comparaison des concentrations massiques d'aérosols organiques secondaires (OOA) sur les 3 sites de mesures durant la campagne MEGAPOLI hiver.

AOS ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	MB	NMB (%)	RMSE	NRMSE (%)	R
GOLF					
REF	-3.0	-251.7	3.6	109.0	0.53
RED-0D	-2.8	-239.6	3.4	104.2	0.58
LHVP					
REF	-3.0	-89.2	3.8	113.3	0.47
RED-0D	-2.8	-85.0	3.6	108.8	0.50
SIRTA					
REF	-3.2	-89.7	4.3	120.9	0.44
RED-0D	-3.0	-85.6	4.1	116.8	0.47

V / 3.5. Leçons de l'analyse de la campagne MEGAPOLI

En conclusion à l'ensemble de cette évaluation de CHIMERE à l'échelle régionale:

- sur la campagne d'été MEGAPOLI, la version de CHIMERE RED-OD apparaît plus appropriée que la version de référence pour reproduire les concentrations d'aérosol organique primaire liées aux émissions du trafic. Cette version permet en outre de réduire les divergences observées avec la version de référence sur le rapport entre fractions primaire et secondaire de l'aérosol organique. Toutefois elle ne peut combler les écarts sur l'AO total entre les mesures et le modèle (quelle que soit sa version) : la comparaison aux mesures laisse penser qu'une source manquante (la restauration) peut expliquer localement ces écarts et doit donc être intégrée dans les inventaires d'émissions. Ces résultats sont soutenus par une étude conduite sur les villes de Manchester et de Londres par Allan et al. (2010) et menant aux mêmes conclusions.
- sur la campagne d'hiver MEGAPOLI le signal le plus fort issu des comparaisons est un manque de production d'espèces oxydées dans les deux versions du modèle. Elle n'est pas liée à un manque de précurseurs anthropiques puisque RED-OD considère des composés IVOCS et SVOCS. Mais la redistribution des émissions de l'AOP sur des classes de volatilité plus grande que dans la version REF est rendue ineffective (i) par la persistance de la condensation de la plupart des IVOCS/SVOCS et (ii) par l'absence de transformation significative de la matière organique gazeuse en AOS. Concernant l'AOP, les quantités simulées montrent une bonne corrélation temporelle avec les signaux-sources HOA + BBOA issus des calculs PMF, et un meilleur accord quantitatif que REF, mais (i) une surestimation de la part primaire persiste, et (ii) il semble que la distribution de certaines émissions sur le territoire (entre zones urbaines et suburbaines) ne soit pas forcément optimale dans l'inventaire. Ce dernier point n'est en tous cas pas lié au choix de représentation de la volatilité des émissions d'AOP.

Enfin pour compléter cette analyse, Aumont et al. (2012) ainsi que Cappa and Wilson (2012) rapportent que les produits d'oxydations de la fraction gazeuse de l'AOP (des alcanes) comptabilisés dans l'espèce OPOA seraient considérés par les mesures partiellement comme des HOA (primaire) et comme du OOA (secondaire) et non uniquement comme du OOA, en raison d'une oxydation trop faible. En effet, des études menées avec GECKO-A indiquent que plus la chaîne carbonée d'un précurseur est longue, plus son oxydation aboutit à des composés secondaires faiblement oxydés. Ceci aurait pour influence de sous-estimer la quantité d'AOS réelle dans la mesure (OOA trop faible) et dans le même temps de surestimer la fraction d'AOP réelle (HOA trop fort).

Nous avons suivi notre aérosol organique simulés sur des plus longues distance, afin de voir quel était sa spéciation après plusieurs jours de mélange continental, dans des zones rurales du continent européen. Il est en effet important d'étudier l'influence des deux schémas sur la production de champs d'AOP et d'AOS dans des sites ruraux et plus éloignés des grandes agglomérations, afin d'évaluer les deux modèles dans des situations météorologiques et environnementales différentes.

V / 4. Comparaison à des stations rurales

Dans les sections précédentes nous nous sommes focalisés sur des stations situées en zone urbaine ou à proximité. Afin d'évaluer la paramétrisation développée précédemment sur du transport à moyenne (régionale) et longue (continentale) distances, nous avons donc confronté les performances du modèle RED-0D à des mesures effectuées dans des stations rurales éloignées des sources primaires anthropiques.

V / 4.1. Description des stations rurales retenues

Pour mener à bien cette évaluation nous avons utilisé la base de données EMEP (<http://ebas.nilu.no>) permettant d'avoir accès à des composants de l'aérosol sur des sites de fond situés en Europe. Un ensemble de 4 stations proposait des mesures couvrant la période sur laquelle nos simulations ont été réalisées (Juin 2009 à Février 2010). Il s'agit de Campisabalos (Espagne), Harwell (Angleterre), Payerne (Suisse), et Kosetice (République Tchèque) dont la localisation géographique est illustrée sur la Figure V-29.

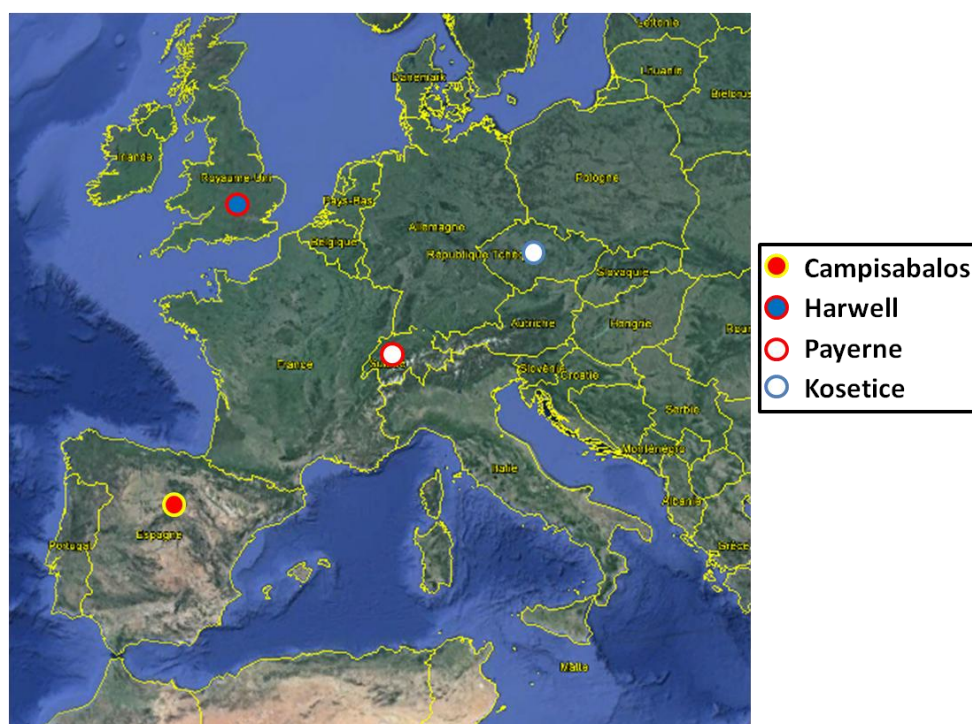


Figure V-29 – Localisation géographique des quatre stations de mesures rurales EMEP (Campisabalos, Harwell, Payerne et Kosetice).

- La station d'Harwell (137m) en Angleterre se situe à l'Ouest de Londres (environ 100 km) sur des terrains agricoles et est entourée d'arbres à environ 500m. En raison de sa localisation elle peut potentiellement se trouver sous le vent de Londres.
- La station de Campisabalos en Espagne se situe sur un plateau élevé (1360m) à environ 150km au Nord de Madrid et ouvert aux vents de toutes directions. Elle est isolée de toute grande ville.

- La station de Payerne (489m) en Suisse est située à 1 km au Sud-est de la petite ville de Payerne. Cette station est isolée de tout grand axe routier. A noter cependant qu'une route de contournement de la ville se situe à 100m au sud-est de la station.
- Enfin la station de Kosetice (534m) en République tchèque se situe sur des terres agricoles et est entourée de petites forêts. A 300 mètres à l'Est se trouve une route de campagne. Enfin la station se situe à 80km au Sud-est de Prague.

Contrairement à la campagne intensive MEGAPOLI, ces stations de fond ne proposent pas un suivi horaire des concentrations d'aérosol organique mais permettent néanmoins d'étudier la variabilité hebdomadaire sur plusieurs mois. La spéciation de l'aérosol organique primaire et secondaire n'est donc pas disponible dans ces jeux de données. Toutefois les données exploitables correspondent précisément à des mesures d'OC (« Organic Carbon ») au sein de $PM_{2.5}$ (pour les stations de Payerne et de Kosetice) ou de PM_{10} (pour les stations de Campisabalos et d'Harwell). Toutefois, le modèle ne permet d'extraire rien d'identique. Le plus similaire est la concentration en matière organique totale (OM – Organic Matter). A la différence de OC qui ne compte que la masse de carbone, OM tient compte de la totalité de la masse des composés organiques. En considérant un état d'oxydation type pour cette matière, une correspondance simple entre les deux grandeurs peut être trouvée. Dans la littérature, plusieurs études de modélisation préconisent d'appliquer à OC un facteur multiplicatif compris entre 1.6 et 2.1 selon l'environnement (urbain ou rural) - et donc selon l'état d'oxydation de la matière organique (Turpin and Lim 2001 ; Kiss et al., 2002 ; Bressi et al., 2013).

V / 4.2. Comparaison aux sorties de CHIMERE

Les données EMEP ont été confrontées aux simulations conduites avec le domaine CONT3 ($0.5^\circ \times 0.5^\circ$). Nous avons utilisé ce domaine moins bien résolu pour des raisons numériques, au vu de la taille du domaine à couvrir et de la durée des simulations à conduire. Les simulations ont été conduites sur la période du 6 juin 2009 au 20 février 2010. Nous avons utilisé un facteur de 2.1 pour convertir notre OM en OC et le comparer aux données de mesure rurales afin de prendre en compte son vieillissement après émission, selon les références mentionnées ci-dessus. Pour les mêmes raisons que précédemment, quel que soit le type de mesure effectuée ($PM_{2.5}$ ou PM_{10}) la somme de l'intégralité des classes de taille particulières a été utilisée. Enfin contrairement à la campagne MEGAPOLI, les moyennes temporelles sont hebdomadaires à l'exception de la station Harwell qui fournit un suivi journalier malgré quelques périodes sans données.

La Figure V-30 présente à la fois les concentrations d'OC mesurées sur les quatre stations rurales ainsi que les concentrations d'OC modélisés pour le schéma REF (en bleu) et le schéma RED-OD (en rouge). Sur l'ensemble des quatre stations les valeurs d'OC varient entre 1 et $12 \mu g.m^{-3}$ et présentent des concentrations moyennes de 2.2, 2.1, 2.4 et $4.6 \mu g.m^{-3}$ respectivement pour Campisabalos, Harwell, Payerne et Kosetice. Chaque station présente une variabilité temporelle d'OC différente.

La station espagnole présente de fortes concentrations d'OC en été, probablement caractéristiques d'un aérosol assez oxydé et secondaire tandis qu'en hiver les concentrations sont en moyenne trois fois plus faibles qu'en été, ce qui peut s'expliquer par une réduction de l'activité photochimique et peu de compensation par d'autres sources (chauffage individuel probablement pas majeur).

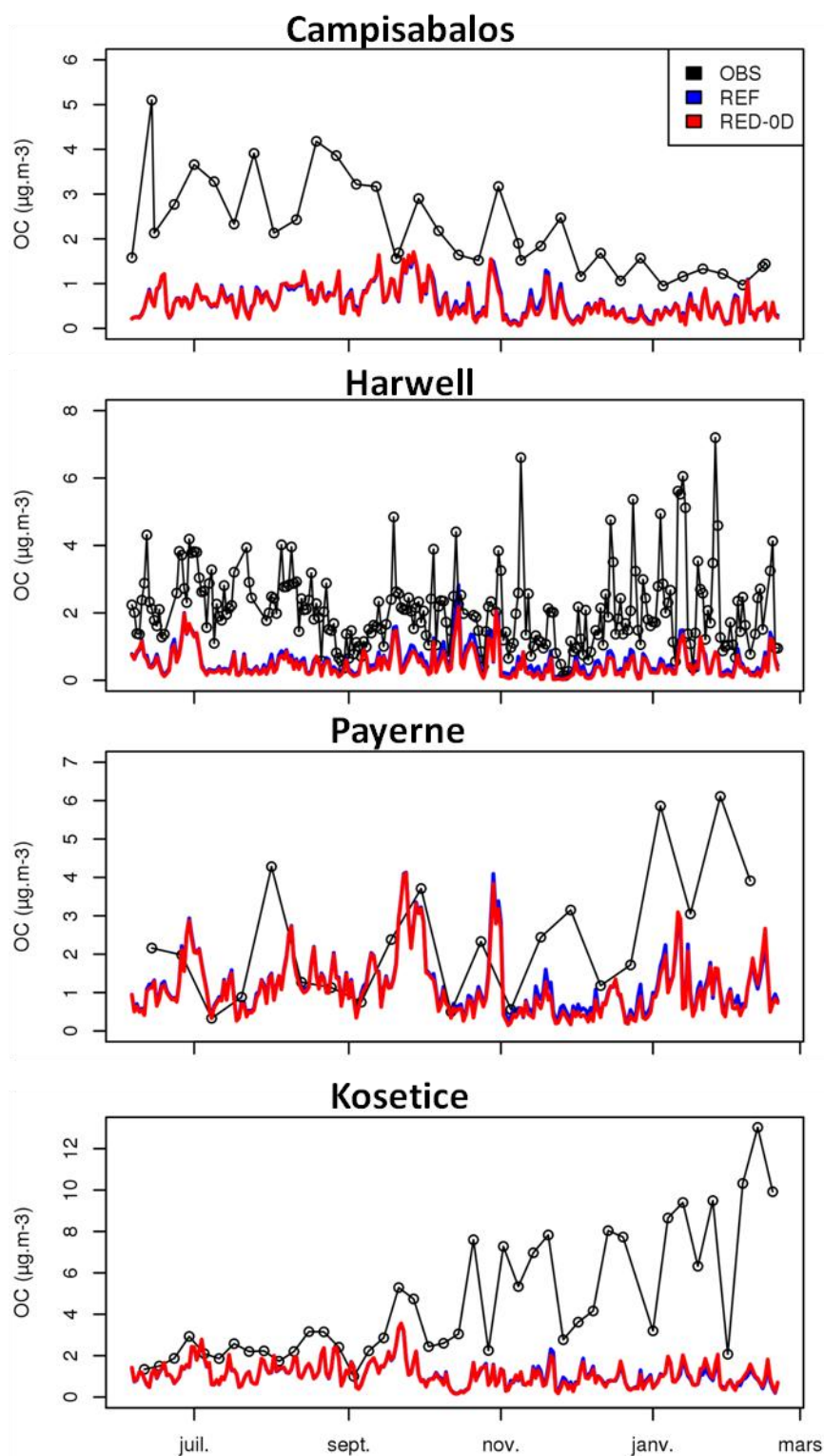


Figure V-30 – Evolution temporelle des concentrations d'OC sur les stations de Campisabalos (Espagne), Harwell (Angleterre), Payerne (Suisse) et Kosetice (République Tchèque) de juin 2009 à fin février 2010 : en noir les valeurs mesurées et en couleur les valeurs simulées par les versions REF (en bleu) et RED-0D (rouge) de CHIMERE.

La station d'Harwell, qui présente une meilleure résolution temporelle, présente une variabilité plus marquée. Elle est plus forte en hiver avec une ligne de base oscillant entre 0.5 et 1 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et des pointes atteignant 6 $\mu\text{g.m}^{-3}$. A l'inverse, le bruit de fond est plus important en été (2 $\mu\text{g.m}^{-3}$) et les

pointes de moindre amplitude ($2 \mu\text{g.m}^{-3}$ également). Ainsi en hiver la station semble être impactée par une source primaire mais plutôt locale et non liée à Londres en raison de son éloignement assez important (100 km).

A Payerne, la variabilité saisonnière semble peu marquée même si d'importantes concentrations d'OC sont enregistrées durant les mois de janvier à mars (autour de $6 \mu\text{g.m}^{-3}$). Toutefois en raison du peu de données disponibles il est difficile de se prononcer sur l'origine de ces pics.

Enfin à Kosetice, la variabilité saisonnière est beaucoup plus franche qu'ailleurs avec une ligne de base élevée et assez constante en été (autour de $2 \mu\text{g.m}^{-3}$) tandis qu'aux périodes plus froides (novembre à mars), les concentrations d'OC peuvent atteindre jusqu'à $8-12 \mu\text{g.m}^{-3}$, trahissant la présence d'une importante source organique saisonnière. Du point de vue de la localisation géographique de la station, la proximité d'une route (à environ 300 mètres) pourrait expliquer ces fortes concentrations. Néanmoins il est peu envisageable que son influence ne soit jamais observée en été. Une autre hypothèse pourrait être que la station est sous le vent d'un bruit de fond régional important, résultant par exemple de combustions de bois ou de combustible fossile pour le chauffage domestique, car les concentrations ne font qu'augmenter avec l'installation de la période hivernale.

Pour ce qui est du modèle, nous n'observons pas - sur les concentrations d'OC - d'écart plus important entre les deux versions du modèle que celui que nous observons sous le vent de Paris. Il n'y a pas de divergence sur la masse totale d'OM entre les deux versions, sur de longs temps de vieillissement des panaches. En termes de réalisme, les deux versions semblent restituer l'évolution temporelle estivale du bruit de fond sur Payerne et Kosetice. En hiver, sur ces deux mêmes stations, une source certainement manquante (chauffage domestique probablement) empêche le modèle de simuler convenablement les concentrations d'OC. Sur le site situé en Espagne, le modèle présente un meilleur accord avec la mesure en hiver que sur les autres sites : la probable absence d'un signal fort sur le chauffage au bois et le fait que la station soit peut-être la plus éloignée de toute activité anthropique fait que le modèle produit le bon ordre de grandeur pour OC en hiver. Pour ce qui est de l'été, la sous-estimation du modèle peut s'expliquer par une sous-estimation de la fraction biogénique dans la zone méditerranéenne. Enfin pour la station d'Harwell, comme mentionné précédemment, elle pourrait être fortement impactée par une source locale en hiver ce qui pourrait expliquer le fait que le modèle ne capture pas l'amplitude et la variabilité des pics.

Ainsi le bilan global de production d'AO semble être le même à courte et à longue distance. Même si la mesure ne permet pas d'étudier le degré d'oxydation de la matière organique quand est-il pour les deux modèles ? Est-ce que la distribution entre les AOP et les OPOA est la même qu'en région parisienne ? Pour répondre à ces questions nous avons représenté sur la Figure V-31 l'évolution temporelle des AOP et des OPOA simulés, pour les quatre stations rurales et pour la station du LHVP à Paris (celles du SIRTa et du GOLF présentant de fortes similarités). On remarque que, à l'exception d'Harwell, toutes les stations urbaines contiennent une fraction OPOA plus importante que celle simulée sur le site du LHVP à Paris (30 à 40% contre 20%). La contribution croissante de cette fraction avec l'éloignement des sources semble ainsi restituer un vieillissement photochimique de l'AO. Pour la station d'Harwell on observe une spéciation similaire à celle du LHVP (autour de 20% de

secondaire). Les concentrations de matière organique sur la station d'Harwell semblent être majoritairement liées à l'influence d'un panache urbain.

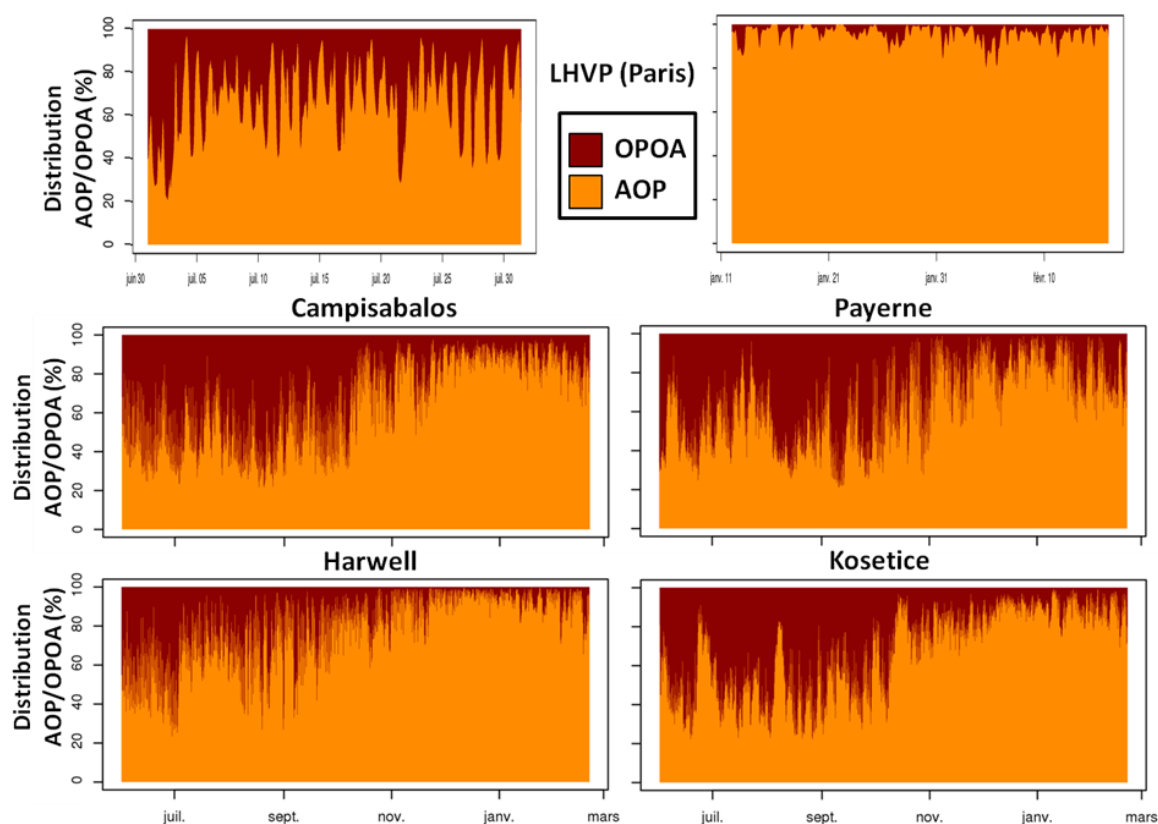


Figure V-31 - Evolution temporelle de la distribution de l'OC en ne considérant que les AOP et les OPOA simulés pour la station urbaine (LHVP), et les stations rurales (Campisabalos, Harwell, Payerne et Kosetice).

Pour les périodes hivernales, le comportement observé en hiver sur Paris semble être le même ici où en raison d'une faible formation de secondaires la fraction primaire prédomine fortement (fraction d'OPOA inférieure à 10%) à l'exception du mois de février en Suisse où l'impact primaire semble être plus faible. Il y a donc une production d'AO secondaire (OPOA) plus importante sur ces sites que sur Paris en hiver. Le vieillissement reste lent et présente un faible rendement en AOS dans le modèle mais il n'est pas totalement désactivé par la faible volatilité de l'AOP en hiver.

Si l'on s'intéresse maintenant à la spéciation de l'ensemble des fractions du carbone organique, on peut voir sur la Figure V-32 que la période d'étude peut-être scindé en trois parties.

- La première partie s'étend de juin à fin septembre et les concentrations de carbone organique y sont les plus importantes. Elles sont très majoritairement dominées par la fraction secondaire de l'aérosol (ASOA en jaune + BSOA en vert + OPOA en rouge) qui inclut très majoritairement de l'AO biogénique. Comme précédemment, les concentrations d'AOP (en orange) issues du modèle REF y sont supérieures à la somme des concentrations d'AOP et d'OPOA de RED-OD.

- La seconde partie concerne la période d'octobre à fin Novembre. Elle présente une fraction organique définie à la fois par une fraction primaire plus grande et une fraction secondaire toujours significative sur les stations de Campisabalos, Payerne et Kosetice tandis que la fraction primaire prédomine sur Harwell. De plus, il est important de noter qu'ici la fraction primaire du modèle RED-OD est dominée uniquement par les concentrations d'AOP ce qui trahit peu d'activité photochimique dans CHIMERE et donc des émissions récentes dans le modèle également.
- Enfin la dernière partie rejoint nos précédentes conclusions à savoir qu'en hiver l'OC est très majoritairement dominé par les AOP. Ainsi malgré des situations climatiques pouvant être très différentes théoriquement entre l'Espagne et la République tchèque, le modèle se comporte de manière assez similaire sur ces deux sites en hiver. Ceci pourrait s'expliquer par l'altitude de la station espagnole (1360m).

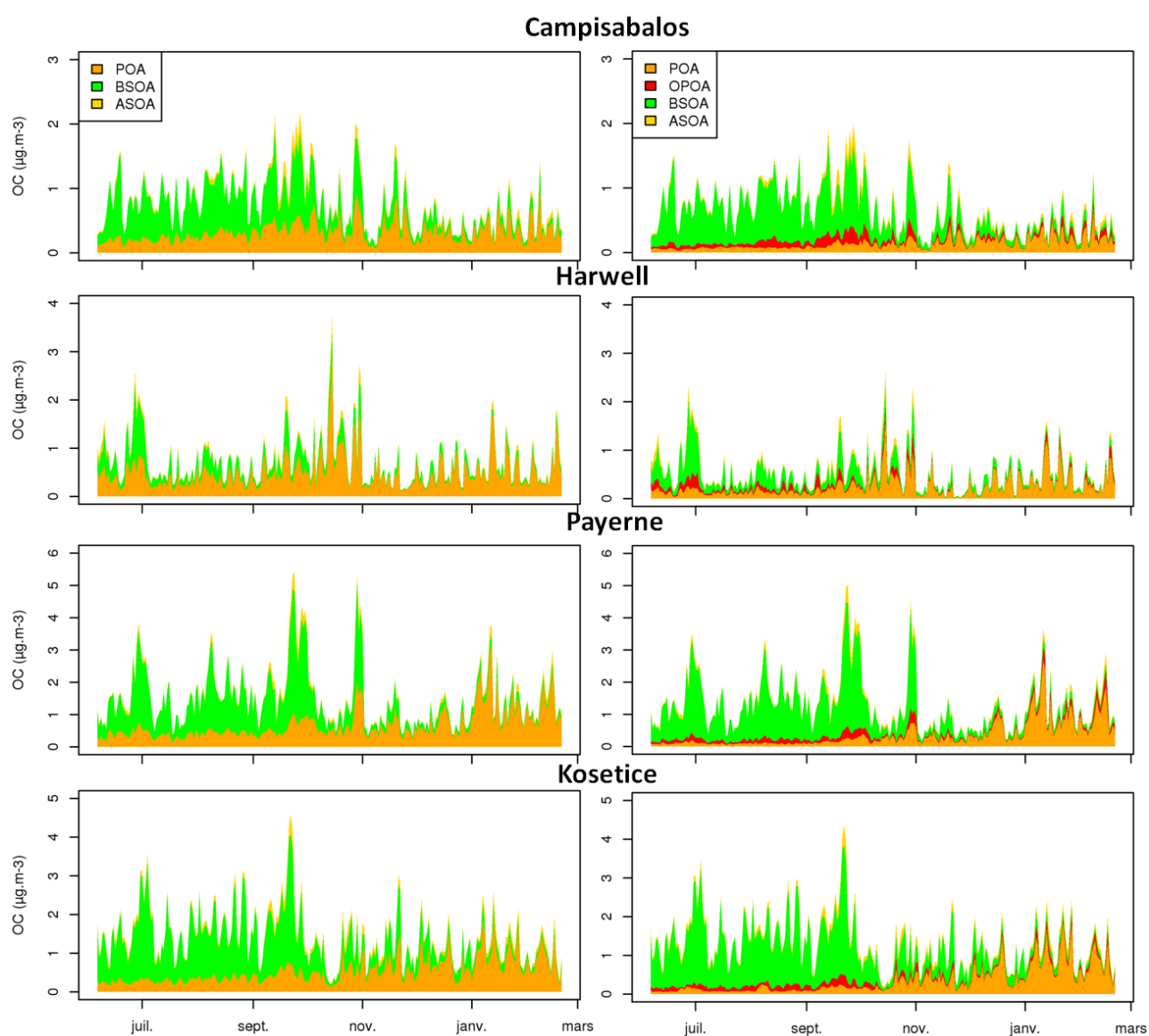


Figure V-32 – Spéciation du carbone organique simulé par le modèle REF (à gauche) et le modèle RED-OD (à droite) pour les quatre stations rurales (Campisabalos, Harwell, Payerne et Kosetice) de juin 2009 à février 2010.

V / 5. Conclusions

Le schéma chimique RED-OD, permettant de rendre compte du caractère semi-volatil des aérosols organiques primaires, a été implémenté dans le modèle CHIMERE. Une première évaluation de son potentiel à restituer un vieillissement pour l'AO a été conduite dans ce chapitre à travers deux types de comparaisons : (i) la première utilisant les données de terrains de la campagne intensive MEGAPOLI sur Paris et ses alentours et (ii) la seconde utilisant la base de donnée EMEP pour confronter nos sorties de modèles à des stations rurales où le transport longue-distance des composés secondaires prédomine généralement.

Les résultats montrent que le schéma chimique RED-OD conduit à une réduction significative des concentrations d'AOP tout en entraînant une formation détectable de produits secondaires particulaires. Néanmoins, cette formation ne compense pas totalement (et ne surpasse donc pas non plus) la réduction de la fraction organique particulaire à l'émission. En revanche, une comparaison poussée avec des analyses PMF 3-facteurs montre que le modèle en configuration RED-OD reproduit mieux l'amplitude de l'AO primaire issu des sources de combustion urbaines « classiques » alors que la version de référence tend à les surestimer, et que l'implémentation de nouvelles sources (restauration) dans les inventaires d'émissions pourraient permettre d'améliorer très fortement les scores de la version RED-OD. De plus, le rapport SVOC/AOP étant très peu contraint dans la littérature (1 à 5), les simulations présentent une grande flexibilité de configuration. Forcé par des études spécifiques sur les émissions, et évalué par des mesures type AMS, le modèle pourrait permettre de trancher quant à la spéciation optimale des émissions d'AOP.

Avec l'éloignement aux sources, les deux modèles ne montrent pas de tendance très marquée à la différenciation sur l'AO total, car la partie de la fraction primaire qui manque est à peine compensée par la formation d'OPOA, même à longue distance. Néanmoins, sur ce terrain également, le modèle RED-OD propose une vision plus secondaire de l'AO continental, qui semble plus réaliste que celle proposée par la version de référence.

La très faible évolution chimique de l'AO dans le modèle durant l'hiver (pas uniquement limitée par les quantités de précurseurs disponibles) reste un verrou dans la restitution de l'AO par les CTM en général. En effet, la mesure continue à décrire un AO très fortement oxydé même en hiver, ce qui n'est pas vu du tout par CHIMERE. Afin de définir des pistes pour l'amélioration des CTM, des tests de sensibilité de la production d'AOS à différentes voies d'oxydation de l'AOP, ou d'oxydation des précurseurs gazeux pourraient être menés avec RED-OD à partir de schémas OD. En premier lieu toutefois, nous pensons que la faible formation d'AOS biogénique observée de novembre à mars devrait être améliorée en appliquant la méthodologie développée pour les alcanes à l'isoprène et aux monoterpènes.

L'outil RED-OD est associé à un protocole automatisé de réduction des schémas explicites et d'évaluation des schémas réduits. Il offre donc une facilité de mise en œuvre pour des tests sur la production d'AO, pour des schémas ultérieurement implémentables dans différents modèles de Chimie-Transport.

Conclusions et Perspectives

Conclusions

L'objectif de cette thèse était d'étudier et d'améliorer la représentation de l'aérosol organique primaire et secondaire ainsi que son transport longue-distance au sein du modèle CHIMERE. Cette étude a consisté dans un premier temps à implémenter et confronter deux paramétrisations existantes de l'oligomérisation, un processus contribuant significativement à la formation d'AOS (Kalberer et al., 2004, 2006 ; Hall and Johnston 2011) et pouvant rendre compte du vieillissement de cette fraction. Dans un second temps, nous nous sommes attachés à développer un schéma chimique dédié à la restitution de la volatilité de l'aérosol organique primaire et de son oxydation au cours du temps. Enfin, ce module chimique a été implémenté dans le modèle CHIMERE afin d'être évalué à proximité (région parisienne - campagne MEGAPOLI) et à distance des sources (Europe de l'Ouest - base de données EMEP).

La formation et l'évolution de l'aérosol organique ont été intensément étudiées ces dernières années aussi bien sur le terrain qu'en laboratoire ou encore dans les modèles de Chimie-Transport. Toutefois de nombreuses incertitudes subsistent toujours sur sa représentation dans les modèles (Hallquist et al., 2009; Virtanen et al., 2010 ; Zhang et al., 2013). Parmi les interrogations soulevées, celle de l'importance du processus d'oligomérisation, qui conduit à la formation de composés moins volatils et de haut poids moléculaire et constitue une voie majeure de vieillissement de l'aérosol organique, nous a mené à travailler sur l'implémentation et l'évaluation de ce processus dans CHIMERE. Ceci a été fait à travers deux paramétrisations existantes dans la littérature, et très différentes dans leur approche du processus. La première paramétrisation (KIN) restitue la formation d'oligomères à travers l'ajout de réactions en phase condensée selon une constante cinétique de premier-ordre et implique tous les composés organiques semi-volatils (SVOC) de manière irréversible. La seconde approche en revanche (KPH) considère un processus réversible, lié à l'évaporation de l'eau contenue dans l'aérosol, modifie uniquement le partage des SVOC en fonction du pH de l'aérosol aqueux, repose sur un mécanisme réactionnel et ne concerne que les composés carbonylés. Le principal résultat de ces simulations est que la structure et l'intensité des champs d'oligomères formés, ainsi que son évolution temporelle, sont très fortement dictés par l'approche choisie. En d'autres mots, le choix d'une des deux paramétrisations contraint notre compréhension du processus, voire les champs d'AOS au-dessus du continent. Il faut donc évaluer, ou à défaut mieux contraindre les méthodes existantes. Par ailleurs, les résultats montrent que l'approche cinétique permet de s'affranchir partiellement des incertitudes liées à la solubilité des espèces. En effet, quelle que soit cette solubilité l'approche engendre la formation de quantités importantes d'oligomères (autour de 50% de l'AOS). Toutefois cette cinétique ne permet pas de restituer les observations des chambres qui soulignent une formation extrêmement rapide des oligomères (dès les premières secondes d'expérience). C'est en revanche permis avec l'approche KPH qui agit directement sur la distribution gaz/particules des composés organiques semi-volatils. Enfin, la question de la réversibilité du processus oppose diamétralement ces deux approches, et nous l'avons étudiée. Au terme de nos analyses, il nous apparaît clairement que la prise en compte d'un aérosol métastable dans une approche pH-dépendante jouant sur la solubilité des précurseurs permet de restituer au mieux les

connaissances de la littérature à savoir une réversibilité partielle et graduelle dans des conditions de faible humidité relative. Toutefois différents travaux restent à concevoir et mettre en œuvre pour optimiser la modélisation de ce processus.

Pendant longtemps les aérosols organiques primaires ont été considérés comme des composés non volatils et inertes chimiquement. Or le caractère semi-volatile des AOP dans des conditions atmosphériques a été mis en évidence par Shrivastava et al. (2006) et Lipsky and Robinson (2006). Ces travaux ont permis d'intégrer dans les modèles de Chimie-Transport le caractère semi-volatile des AOP à travers le formalisme VBS (Shrivastava et al., 2008) ou encore le modèle H^2O (Couvidat et al., 2012). Toutefois, aucun de ces modèles ne repose sur des études mécanistiques pour représenter l'oxydation de ces AOP semi-volatils. C'est pourquoi nous avons développé, à partir du générateur de schémas chimiques explicites GECKO-A, un schéma chimique opérationnel (RED-OD) dédié à l'oxydation de ces émissions de composés organiques semi-volatils primaires. Ce type de transfert OD-3D est totalement innovant pour ce qui concerne la matière particulaire. Ce module a été élaboré à partir de l'oxydation de 5 précurseurs (le dodécane, l'hexadécane, l'eicosane, le tetracosane et l'octacosane) sélectionnés pour leur prédominance dans les émissions urbaines (Calvert et al., 2008) et pour leur oxydation aboutissant à la formation d'importantes quantités d'AOS (Lim and Ziemann, 2009 ; Presto et al., 2010). Ces 5 précurseurs ont également été choisis afin de couvrir l'ensemble des classes de volatilité des IVOC et SVOC, tel qu'il a été recommandé par Robinson et al. (2007). De plus, ce module, contrairement à la plupart des paramétrisations, s'attache à rendre compte de la formation d'AOS à partir de concentrations d'aérosols organiques représentatives de l'atmosphère ($0.1 < C_{OA} < 10 \mu g.m^{-3}$). La formation d'AOS étant également impacté par les concentrations de NO_x , ce paramètre a également été retenu afin d'intégrer une formation d'AOS NO_x -dépendante. Avant son implémentation dans un modèle 3D, nous avons conduit une évaluation OD de notre schéma réduit, face à une paramétrisation développée sur des expériences de chambres ayant mesuré le rendement en AO à plusieurs instants et pour des concentrations d'OA représentatives de l'atmosphère (ce qui est plutôt rare pour les expériences de chambre dites classiques). Les résultats illustrent toute la complexité de la comparaison de deux approches distinctes, calées sur des conditions environnementales ou des systèmes réactionnels différents. Ils montrent toutefois une plus grande production d'AO dans le modèle RED-OD qui pourrait surestimer la formation d'AO de manière significative, mais de nombreux points sur la transposabilité d'une paramétrisation à d'autres conditions de production d'AOS restent en suspens. Enfin, ce résultat est surprenant puisqu'une comparaison entre ce modèle et le modèle VBS souligne à l'inverse une formation plus importante d'AO par l'approche VBS, pourtant évaluée face à des mesures de terrain. Sur cette dernière comparaison, nous pensons que la prise en compte du processus de fragmentation dans RED-OD (basé sur des schémas chimiques explicites incluant donc toutes les voies réactionnelles connues) et pas dans la VBS pourrait l'amener à surestimer la fraction gazeuse condensant au cours de la simulation.

Une seconde évaluation du modèle RED-OD, après son implémentation dans le modèle CHIMERE, a été menée. Les sorties du modèle dans sa version de référence et dans sa version modifiée ont été confrontées aux mesures de terrain : (i) de deux campagnes intensives (été et hiver) dans le cadre du projet MEGAPOLI sur Paris et ses alentours et (ii) à des stations de mesure rurales en Europe. Les résultats montrent que le modèle RED-OD engendre une réduction significative de la fraction

primaire au profit de l'augmentation de la fraction secondaire, sans toutefois compenser la réduction de la composante primaire ce qui entraîne une formation d'AO plus faible que dans la version de référence. Néanmoins, à travers la spéciation de l'AO par type de sources, le modèle RED-OD reproduit mieux l'amplitude de l'aérosol organique primaire issu des sources du trafic routier tandis que le modèle de référence tend à surestimer les concentrations d'AOP. De plus, la comparaison aux données de terrain a mis en évidence le fait que la source de particules liée à la restauration, actuellement non prise en compte dans les inventaires d'émissions classiques, pourrait améliorer les performances du modèle RED-OD. Enfin ces simulations ont été conduites en considérant un rapport SVOC/AOP égal à 1 ce qui au vu des valeurs utilisées dans la littérature (entre 1 et 5, Couvidat et al., 2012 ; Matsui et al., 2014) ne représenterait qu'une limite inférieure à la formation potentielle d'AO par le modèle RED-OD. Cette gamme de coefficient est toutefois hypothétique, et reste à valider. Enfin les émissions d'IVOC étant calées sur les émissions de SVOC ($IVOC/SVOC = 1.5$), elles peuvent également conduire à l'augmentation de la masse d'AOS. En effet, cette fraction étant très volatile, elle contribue uniquement à la formation de composés secondaires. Ainsi une modification de ces rapports entraînerait nécessairement une augmentation des concentrations d'aérosols organiques primaires et secondaires.

En hiver, les deux modèles surestiment les concentrations d'AOP en moyenne d'un facteur 2 et 3 respectivement pour les modèles RED-OD et pour celui de référence. En revanche, la fraction secondaire est très largement sous-estimée (facteur 7 par rapport à la mesure). Aucune différence notable n'est observée entre les deux modèles lors de la période hivernale sur les concentrations d'AOS en raison de la faible formation d'OPOA. On estime que ce non-effet est dû à la diminution des températures, favorisant le partage des composés primaires vers la phase particulaire, et à la réduction de l'ensoleillement. La très mauvaise comparaison à la mesure (qui montre beaucoup d'AOS) soulève donc deux interrogations : (1) manque-t-il des sources de COV biogéniques dont l'oxydation pourrait compenser l'écart mesure-modèle ? Il semble que ce soit au moins en partie le cas mais l'amélioration des inventaires biogéniques reste une tâche longue et complexe. (2) manque-t-il des voies d'oxydation dans les modèles qui permettraient de produire plus d'AOS en hiver ? C'est une question probablement critique pour la restitution de l'AO dans toute son amplitude durant les périodes de pointes hivernales, et même printanières, que cet AO soit issu des sources mobiles, de la combustion de la biomasse ou même d'autres sources industrielles ou commerciales. Les résultats de CHIMERE montrent que même avec un AOP volatil, les schémas actuels ne produisent pas d'AOS significatif en hiver. Ce n'est donc pas un problème intrinsèquement lié à RED-OD.

Perspectives

Les possibilités d'amélioration du processus d'oligomérisation dans les modèles 3D sont multiples. En effet, comme nous l'avons vu chaque approche présente à la fois des forces et des faiblesses. Sans écarter l'une ou l'autre des approches, il nous apparaît nécessaire dans un premier temps de mieux représenter la diversité des précurseurs d'oligomères. Dans l'approche cinétique, il serait pertinent d'attribuer à chaque précurseur une constante cinétique propre et ainsi considérer un rendement spécifique à l'espèce considérée. En effet, l'étude de Kalberer et al. (2006) montre une évolution temporelle différente de la croissance de la masse molaire moyenne si l'on considère l'oxydation du triméthylbenzène, de l' α -pinène ou de l'isoprène. Ce travail nécessite également de réévaluer la

constante cinétique actuellement utilisée car celle-ci est conçue pour reproduire une quantité moyenne d'oligomères à un temps donné mais est très loin de satisfaire les expériences conduites plus récemment en chambre qui rendent compte d'une formation quasi immédiate des oligomères. Enfin, afin d'inclure la réversibilité partielle du processus, un puits chimique représentant la décomposition de l'oligomère devrait être ajouté (Trump and Donahue, 2014). Pour ce qui est des approches impactant directement la distribution gaz/particule des précurseurs, elles permettent déjà de rendre compte de la formation extrêmement rapide des oligomères. Toutefois les paramètres pouvant influencer la formation d'oligomères semblent multiples, pas toujours bien contraints dans les modèles. Notamment, l'approche pH-dépendante entraîne la formation d'oligomères à partir de composés aldéhydiques en présence d'une phase aqueuse acide, tandis que Renard et al. (2013) mettent en avant le rôle déterminant des concentrations du radical OH_{aq} pour la formation d'oligomères à partir de l'oxydation de l'isoprène. Même si une approche cinétique semble plus pertinente pour l'isoprène, les concentrations du radical OH en phase aqueuse n'étant à ce jour pas disponible dans la plupart des modèles 3D, considérer une approche modifiant directement la distribution gaz/particules pourrait être une alternative. Enfin ce type d'approches est conditionné par l'état de l'aérosol et sa représentation dans le modèle. Si les simulations conduites durant ces travaux de thèse mettent en avant le mode métastable comme une configuration pertinente, la littérature souligne que pour des faibles valeurs d'humidité relative (inférieure à 60%), de larges incertitudes sur les concentrations des composés inorganiques au sein des particules submicroniques, où la matière organique est majoritairement présente, étaient observées (Moya et al. 2002). Les composés inorganiques déterminant indirectement le pH de l'aérosol peuvent alors également engendrer un biais important sur l'estimation du pH et donc du piégeage des organiques. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre III, une évolution intéressante serait de combiner le traitement d'un aérosol métastable et déliquescent, à savoir qu'une fraction des oligomères s'évaporerait immédiatement avec l'évaporation de l'eau tandis que la seconde fraction présenterait une décomposition progressive de l'oligomère (jusqu'au seuil d'efflorescence). Concernant ce processus, obtenir des données de terrain reste une urgence de premier ordre pour l'évaluation des modèles.

La méthodologie de réduction de schémas développée dans ces travaux de thèse, ainsi que l'implémentation des schémas réduits et leur évaluation dans CHIMERE ont permis de constituer un outil innovant d'évaluation de l'impact de différents mécanismes chimiques sur la production d'AO troposphérique. L'outil est simple à mettre en œuvre, et peut permettre d'apprécier l'intérêt du raffinement de l'oxydation d'un précurseur, ou encore l'impact de nouvelles voies d'oxydation sur le bilan d'une espèce. L'outil est également modulable, en termes de choix de spéciation des émissions et de nature des composés modèles émis. Sur cette base, un ensemble de questions ouvertes par les travaux pourraient être testées avec RED-OD.

- En premier lieu, le rapport SVOC/POA apparaît comme un élément clé pour estimer au mieux la production d'AOP et d'AOS à l'échelle régionale (au minimum), et il est pourtant très mal contraint (Shrivastava et al., 2011). C'est pourquoi afin d'évaluer le modèle RED-OD dans différentes configurations nous pensons qu'il serait pertinent d'évaluer la formation d'aérosols organiques primaires et secondaires en considérant des rapports SVOC/POA augmentant graduellement de 1 à 5.

- En parallèle, un raffinement à la fois des émissions et des schémas d'oxydation des COV biogéniques doit être considéré. Il apparaît intéressant d'étendre la méthodologie de réduction de schémas à l'oxydation de l'isoprène et des monoterpènes afin de voir si l'AOS hivernal mesuré sur l'Île-de-France peut être en partie de l'AOS biogénique. On s'attend toutefois à ce que l'élaboration d'un tel schéma chimique aboutisse à plusieurs centaines d'espèces et de réaction chimiques nécessitant d'importants moyens de calculs si l'on souhaite conserver une résolution satisfaisante ce qui est nécessaire en milieu urbain.

Il serait intéressant de pousser plus loin la confrontation de différentes approches de modélisation. Notamment, le schéma RED-OD n'a été confronté à la VBS qu'au sein d'un modèle OD. Il serait intéressant de pousser cette étude au sein d'un modèle 3D, à partir d'un jeu de données d'entrées identiques (émissions, données météorologiques, conditions limites...), afin de comparer leur vision du transport longue-distance des polluants, sur des périodes pouvant fournir des mesures de terrains.

Une autre priorité qui se dégage de ces travaux est l'investigation de la photochimie hivernale, que les modèles 3D ne reproduisent pas. L'identification des raisons pour lesquelles les CTM produisent de si basses quantités d'AOS reste un passage obligé qui demande un long temps d'analyse de la sensibilité du modèle à ses forçages (température, intensité du rayonnement, réalisme de l'intensité de la photolyse par temps gris, rôle de l'humidité relative) mais aussi d'identifier dans l'état de l'art des connaissances s'il existe des voies spécifiques d'oxydation en hiver. Par la suite, l'amélioration de la réactivité des modèles pourra s'appuyer sur RED-OD à partir de la représentation explicite de potentielles nouvelles voies réactionnelles dans le modèle GECKO-A ou un équivalent.

Enfin, un schéma tel que GECKO-A possède également ses propres limites. En effet, cette paramétrisation reflète l'état de l'art des connaissances et à l'heure actuelle aucune chimie en phase particulaire n'y est considérée. Des voies réactionnelles majeures telles que la formation d'oligomères par exemple ne sont donc pas représentées. Il nous semble donc important que le générateur GECKO-A puisse prendre en compte ce processus ainsi que la chimie en phase aqueuse qui est indispensable pour l'oxydation de l'isoprène.

Durant ces dernières années de nouveaux types de modèles ont été développés (Shiraiwa et al. 2012, 2013 ; Couvidat and Sartelet, 2015). En effet ces modèles représentent la formation d'aérosols organiques non plus en considérant un équilibre gaz/particule quasi-instantané mais une représentation dynamique de la formation d'aérosols organiques afin de traiter la condensation et la diffusion des composés organiques au sein de particules. Tout ceci afin de rendre compte de la nature semi-solide (visqueux) de l'aérosol organique mise en évidence à travers des études expérimentales (Virtanen et al., 2011 ; Pfang et al., 2011 ; Shirawa et al., 2011 ; Vaden et al., 2011). Ces nouvelles considérations pourraient entraîner à la fois d'importantes modifications dans l'interprétation des données de laboratoires et dans la représentation des aérosols organiques dans les modèles de qualité de l'air.

Enfin, un outil tel que GECKO-A possède également ses propres limites. En effet, les paramétrisations qu'il produit reflètent l'état de l'art des connaissances et à l'heure actuelle aucune chimie en phase particulaire n'y est considérée. Des voies réactionnelles majeures telles que la formation

d'oligomères par exemple ne sont donc pas représentées. Il nous semble donc important que le générateur GECKO-A puisse prendre en compte ce processus ainsi que la chimie en phase aqueuse qui est indispensable pour l'oxydation de l'isoprène.

Durant ces dernières années de nouveaux types de modèles ont été développés (Shiraiwa et al. 2012, 2013 ; Couvidat and Sartelet, 2015). Ces modèles représentent la formation d'aérosols organiques non plus en considérant un équilibre gaz/particule quasi-instantané mais en proposant une représentation dynamique de la formation d'aérosols organiques afin de traiter la condensation et la diffusion des composés organiques au sein des particules. Ceci permet de rendre compte de la nature semi-solide (visqueuse) de l'aérosol organique mise en évidence à travers plusieurs études expérimentales (Virtanen et al., 2010 ; Pfang et al., 2011 ; Shirawa et al., 2011 ; Vaden et al., 2011). Ces nouvelles considérations pourraient entraîner à la fois d'importantes modifications dans l'interprétation des données de laboratoires et dans la représentation des aérosols organiques dans les modèles de qualité de l'air.

Bibliographie

Aksoyoglu, S., Keller, J., Barmapadimos, I., Oderbolz, D., Lanz, V.A., Prevot, A.S.H., Baltensperger, U., Aerosol modelling in Europe with a focus on Switzerland during summer and winter episodes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 7355-7373, 2011.

Albrecht, B.A., Aerosols, Cloud Microphysics, and Fractional Cloudiness. *Science*, 245, 1227-1230, 1989.

Allan, J.D., Williams, P.I., Morgan, W.T., Martin, C.L., Flynn, M.J., Lee, J., Nemitz, E., Phillips, G.J., Gallagher, M.W., Coe, H., Contributions from transport, solid fuel burning and cooking to primary organic aerosols in two UK cities. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 647-668, 2010.

Aphekom, Health impact assessment of short and long-term exposure to ozone and PM in 25 european cities, 2011.

Atkinson, R., Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmospheric Environment*, 34, 2063-2101, 2000.

Atkinson, R., Arey, J., Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chemical Reviews*, 103, 4605-4638, 2003a.

Atkinson, R., Arey, J., Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, 37, Supplement 2, 197-219, 2003b.

Aumont, B., Jaeger-Voirol, A., Martin, B., Toupance, G., Tests of some reduction hypotheses made in photochemical mechanisms. *Atmospheric Environment*, 30, 2061-2077, 1996.

Aumont, B., Szopa, S., Madronich, S., Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2497-2517, 2005.

Baklanov, A., Lawrence, M., Pandis, S., Mahura, A., Finardi, S., Moussiopoulos, N., Beekmann, M., Laj, P., Gomes, L., Jaffrezo, J.L., Borbon, A., Coll, I., Gros, V., Sciare, J., Kukkonen, J., Galmarini, S., Giorgi, F., Grimmond, S., Esau, I., Stohl, A., Denby, B., Wagner, T., Butler, T., Baltensperger, U., Builtjes, P., van den Hout, D., van der Gon, H.D., Collins, B., Schlutzen, H., Kulmala, M., Zilitinkevich, S., Sokhi, R., Friedrich, R., Theloke, J., Kummer, U., Jalkinen, L., Halenka, T., Wiedensholer, A., Pyle, J., Rossow, W.B., MEGAPOLI: concept of multi-scale modelling of megacity impact on air quality and climate. *Adv. Sci. Res.*, 4, 115-120, 2010.

Barley, M.H., McFiggans, G., The critical assessment of vapour pressure estimation methods for use in modelling the formation of atmospheric organic aerosol. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 749-767, 2010.

- Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen, B.R., Hopke, P.K., Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment*, 69, 94-108, 2013.
- Bell, M.L., Davis, D.L., Reassessment of the lethal London fog of 1952: novel indicators of acute and chronic consequences of acute exposure to air pollution. *Environmental Health Perspectives*, 109, 389-394, 2001.
- Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honore, C., Liousse, C., Rouil, L., Aerosol modeling with CHIMERE - preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment*, 38, 2803-2817, 2004.
- Bessagnet, B., Menut, L., Curci, G., Hodzic, A., Guillaume, B., Liousse, C., Moukhtar, S., Pun, B., Seigneur, C., Schulz, M., Regional modeling of carbonaceous aerosols over Europe-focus on secondary organic aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 61, 175-202, 2009.
- Brandenberger, S., Mohr, M., Grob, K., Neukom, H.P., Contribution of unburned lubricating oil and diesel fuel to particulate emission from passenger cars. *Atmospheric Environment*, 39, 6985-6994, 2005.
- Bressi, M., Sciare, J., Gherzi, V., Bonnaire, N., Nicolas, J.B., Petit, J.E., Moukhtar, S., Rosso, A., Mihalopoulos, N., Féron, A., A one-year comprehensive chemical characterisation of fine aerosol (PM_{2.5}) at urban, suburban and rural background sites in the region of Paris (France). *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7825-7844, 2013.
- Bressi, M., Sciare, J., Gherzi, V., Mihalopoulos, N., Petit, J.E., Nicolas, J.B., Moukhtar, S., Rosso, A., Féron, A., Bonnaire, N., Poulakis, E., Theodosi, C., Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France). *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 8813-8839, 2014.
- Brook, R.D., Rajagopalan, S., Arden Pope III, C., Brook, R. J., Bhatnagar, A., Diez-Roux, A., Holguin, F., Hong, Y., Luepker, R. V., Mittleman, M. A., Peters, A., Siscovick, D., Smith, S. C., Whitset, L., Kaufman, J. D., on behalf of the American Heart Association Council on Epidemiology and Prevention, Council on the Kidney in Cardiovascular Disease, and Council on Nutrition, Physical Activity and Metabolism, 2010.
- Brunekeerf, B., Forsberg, B., Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health. *European Respiratory Journal*, 26, 309-318, 2005.
- Calvert, J.G., Derwent, R.G., Orlando, J.J., Tyndall, G.S., Wallington, T.J., Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkanes. Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 2008.
- Camredon, M., Aumont, B., Lee-Taylor, J., Madronich, S., The SOA/VOC/NO_x system: an explicit model of secondary organic aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5599-5610, 2007.

- Caravaggio, G.A., Charland, J.-P., MacDonald, P., Graham, L., n-Alkane profiles of engine lubricating oil and particulate matter by molecular sieve extraction. *Environmental Science & Technology*, 41, 3697-3701, 2007.
- Carlton, A.G., Bhawe, P.V., Napelenok, S.L., Edney, E.D., Sarwar, G., Pinder, R.W., Pouliot, G.A., Houyoux, M., Model Representation of Secondary Organic Aerosol in CMAQv4.7. *Environmental Science & Technology*, 44, 8553-8560, 2010.
- Carlton, A.G., Turpin, B.J., Altieri, K.E., Seitzinger, S.P., Mathur, R., Roselle, S.J., Weber, R.J., CMAQ Model Performance Enhanced When In-Cloud Secondary Organic Aerosol is Included: Comparisons of Organic Carbon Predictions with Measurements. *Environmental Science & Technology*, 42, 8798-8802, 2008.
- Carlton, A.G., Wiedinmyer, C., Kroll, J.H., A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4987-5005, 2009.
- Carter, W.P.L., A Detailed Mechanism for the Gas-Phase Atmospheric Reactions of Organic-Compounds. *Atmospheric Environment Part a-General Topics*, 24, 481-518, 1990.
- Carter, W.P.L., Development of the SAPRC-07 chemical mechanism. *Atmospheric Environment*, 44, 5324-5335, 2010.
- Charrier, J.G., Anastasio, C., Impacts of antioxidants on hydroxyl radical production from individual and mixed transition metals in a surrogate lung fluid. *Atmospheric Environment*, 45, 7555-7562, 2011.
- Chickos, J.S., Acree, W.E., Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds, 1880-2002. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 32, 519-878, 2003.
- Chickos, J.S., Hanshaw, W., Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the n-Alkanes from C21 to C30 at T = 298.15 K by Correlation Gas Chromatography. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49, 77-85, 2004.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., Maenhaut, W., Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science*, 303, 1173-1176, 2004.
- Couvidat, F., Debry, É., Sartelet, K., Seigneur, C., A hydrophilic/hydrophobic organic (H₂O) aerosol model: Development, evaluation and sensitivity analysis. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117, D10304, 2012.
- Couvidat, F., Kim, Y., Sartelet, K., Seigneur, C., Marchand, N., Sciare, J., Modeling secondary organic aerosol in an urban area: application to Paris, France. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 983-996, 2013.
- Couvidat, F., Sartelet, K., The Secondary Organic Aerosol Processor (SOAP v1.0) model: a unified model with different ranges of complexity based on the molecular surrogate approach. *Geosci. Model Dev.*, 8, 1111-1138, 2015.

Couvidat, F., Seigneur, C., Modeling secondary organic aerosol formation from isoprene oxidation under dry and humid conditions. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 893-909, 2011.

Crippa, M., DeCarlo, P.F., Slowik, J.G., Mohr, C., Heringa, M.F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C.F., Elsasser, M., Nicolas, J.B., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J.L., Prévot, A.S.H., Baltensperger, U., Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 961-981, 2013.

de Gouw, J.A., Middlebrook, A.M., Warneke, C., Goldan, P.D., Kuster, W.C., Roberts, J.M., Fehsenfeld, F.C., Worsnop, D.R., Canagaratna, M.R., Pszenny, A.A.P., Keene, W.C., Marchewka, M., Bertman, S.B., Bates, T.S., Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110, D16305, 2005.

Denkenberger, K.A., Moffet, R.C., Holecek, J.C., Rebotier, T.P., Prather, K.A., Real-Time, Single-Particle Measurements of Oligomers in Aged Ambient Aerosol Particles. *Environmental Science & Technology*, 41, 5439-5446, 2007.

Derognat, C., Beekmann, M., Baeumle, M., Martin, D., Schmidt, H., Effect of biogenic volatile organic compound emissions on tropospheric chemistry during the Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) campaign in the Ile-de-France region. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 2003.

Dommen, J., Metzger, A., Duplissy, J., Kalberer, M., Alfarra, M.R., Gascho, A., Weingartner, E., Prevot, A.S.H., Verheggen, B., Baltensperger, U.C.L., Laboratory observation of oligomers in the aerosol from isoprene/NO_x photooxidation. *Geophysical Research Letters*, 33, 2006.

Donahue, N.M., Epstein, S.A., Pandis, S.N., Robinson, A.L., A two-dimensional volatility basis set: 1. organic-aerosol mixing thermodynamics. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3303-3318, 2011.

Donahue, N.M., Kroll, J.H., Pandis, S.N., Robinson, A.L., A two-dimensional volatility basis set - Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 615-634, 2012.

Donahue, N.M., Robinson, A.L., Pandis, S.N., Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment*, 43, 94-106, 2009.

Dudhia, J., A Nonhydrostatic Version of the Penn State-NCAR Mesoscale Model: Validation Tests and Simulation of an Atlantic Cyclone and Cold Front. *Monthly Weather Review*, 121, 1493-1513, 1993.

Edney, E.O., Kleindienst, T.E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberger, J.H., Wang, W., Claeys, M., Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NO_x/SO₂/air mixtures and their detection in ambient PM_{2.5} samples collected in the eastern United States. *Atmospheric Environment*, 39, 5281-5289, 2005.

El Haddad, I., Yao, L., Nieto-Gligorovski, L., Michaud, V., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Sellegri, K., Monod, A., In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions - Part 2: Formation of secondary organic aerosol. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5107-5117, 2009.

EPA, U.S., Integrated Science Assessment for Particulate Matter (Final Report). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2009.

Ervens, B., Renard, P., Ravier, S., Clément, J.L., Monod, A., Aqueous phase oligomerization of methyl vinyl ketone through photooxidation - Part 2: Development of the chemical mechanism and atmospheric implications. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 14, 21565-21609, 2014.

Ervens, B., Turpin, B.J., Weber, R.J., Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11069-11102, 2011.

Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, Schulz, M., Dorland, R.V., Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing, in: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

Fountoukis, C., Nenes, A., Sullivan, A., Weber, R., Van Reken, T., Fischer, M., Matias, E., Moya, M., Farmer, D., Cohen, R.C., Thermodynamic characterization of Mexico City aerosol during MILAGRO 2006. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2141-2156, 2009.

Freutel, F., Schneider, J., Drewnick, F., von der Weiden-Reinmuller, S.L., Crippa, M., Prévot, A.S.H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Burkhardt, J.F., Eckhardt, S., Stohl, A., Gros, V., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J.F., Borbon, A., Haeffelin, M., Morille, Y., Beekmann, M., Borrmann, S., Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009: meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 933-959, 2013.

Fuzzi, S., Andreae, M.O., Huebert, B.J., Kulmala, M., Bond, T.C., Boy, M., Doherty, S.J., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K., Kerminen, V.M., Lohmann, U., Russell, L.M., Poschl, U., Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2017-2038, 2006.

Gao, S., Ng, N.L., Keywood, M., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Nenes, A., He, J.W., Yoo, K.Y., Beauchamp, J.L., Hodyss, R.P., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Particle phase acidity and oligomer formation in secondary organic aerosol. *Environmental Science & Technology*, 38, 6582-6589, 2004.

- Gaydos, T.M., Pinder, R., Koo, B., Fahey, K.M., Yarwood, G., Pandis, S.N., Development and application of a three-dimensional aerosol chemical transport model, PMCAMx. *Atmospheric Environment*, 41, 2594-2611, 2007.
- Gelbard, F., Seinfeld, J.H., Simulation of Multicomponent Aerosol Dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 78, 485-501, 1980.
- Gilmour, P.S., Schladweiler, M.C., Nyska, A., McGee, J.K., Thomas, R., Jaskot, R.H., Schmid, J., Kodavanti, U.P., Systemic imbalance of essential metals and cardiac gene expression in rats following acute pulmonary zinc exposure. *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part a-Current Issues*, 69, 2011-2032, 2006.
- Goldstein, A.H., Galbally, I.E., Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 41, 1514-1521, 2007.
- Grieshop, A.P., Miracolo, M.A., Donahue, N.M., Robinson, A.L., Constraining the Volatility Distribution and Gas-Particle Partitioning of Combustion Aerosols Using Isothermal Dilution and Thermodenuder Measurements. *Environmental Science & Technology*, 43, 4750-4756, 2009.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P.I., Geron, C., Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3181-3210, 2006.
- Guenther, A.B., Jiang, X., Heald, C.L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L.K., Wang, X., The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geosci. Model Dev.*, 5, 1471-1492, 2012.
- Haeffelin, M., Angelini, F., Morille, Y., Martucci, G., Frey, S., Gobbi, G.P., Lolli, S., O'Dowd, C.D., Sauvage, L., Xueref-Rémy, I., Wastine, B., Feist, D.G., Evaluation of Mixing-Height Retrievals from Automatic Profiling Lidars and Ceilometers in View of Future Integrated Networks in Europe. *Boundary-Layer Meteorology*, 143, 49-75, 2012.
- Hall, W.A., Johnston, M.V., Oligomer Content of α -Pinene Secondary Organic Aerosol. *Aerosol Science and Technology*, 45, 37-45, 2011.
- Hall, W.A., Johnston, M.V., The Thermal-Stability of Oligomers in Alpha-Pinene Secondary Organic Aerosol. *Aerosol Science and Technology*, 46, 983-989, 2012a.
- Hall, W.I.V., Johnston, M., Oligomer Formation Pathways in Secondary Organic Aerosol from MS and MS/MS Measurements with High Mass Accuracy and Resolving Power. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 23, 1097-1108, 2012b.
- Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., George, C., Goldstein, A.H., Hamilton, J.F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M.E., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T.F., Monod, A., Prevot, A.S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R., Wildt, J., The formation,

properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5155-5236, 2009.

Heald, C.L., Jacob, D.J., Park, R.J., Russell, L.M., Huebert, B.J., Seinfeld, J.H., Liao, H., Weber, R.J., A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models. *Geophysical Research Letters*, 32, 4, 2005.

Heard, D.E., Pilling, M.J., Measurement of OH and HO₂ in the Troposphere. *Chemical Reviews*, 103, 5163-5198, 2003.

Heaton, K.J., Dreyfus, M.A., Wang, S., Johnston, M.V., Oligomers in the Early Stage of Biogenic Secondary Organic Aerosol Formation and Growth. *Environmental Science & Technology*, 41, 6129-6136, 2007.

Herrmann, H., Kinetics of Aqueous Phase Reactions Relevant for Atmospheric Chemistry. *Chemical Reviews*, 103, 4691-4716, 2003.

Hodzic, A., Jimenez, J.L., Madronich, S., Aiken, A.C., Bessagnet, B., Curci, G., Fast, J., Onasch, T.B., Roux, G., Ulbrich, I.M., Modeling organic aerosols during MILAGRO: importance of biogenic secondary organic aerosols. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73, A537-A537, 2009.

Hodzic, A., Jimenez, J.L., Madronich, S., Canagaratna, M.R., DeCarlo, P.F., Kleinman, L., Fast, J., Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5491-5514, 2010.

Honoré, C., Rouïl, L., Vautard, R., Beekmann, M., Bessagnet, B., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J.-M., Malherbe, L., Meleux, F., Menut, L., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V.-H., Poisson, N., Predictability of European air quality: Assessment of 3 years of operational forecasts and analyses by the PREV'AIR system. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113, D04301, 2008.

Iinuma, Y., Müller, C., Böge, O., Gnauk, T., Herrmann, H., The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions. *Atmospheric Environment*, 41, 5571-5583, 2007.

Jang, M.S., Czoschke, N.M., Northcross, A.L., Semiempirical model for organic aerosol growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of organic carbonyls. *Environmental Science & Technology*, 39, 164-174, 2005.

Jathar, S.H., Gordon, T.D., Hennigan, C.J., Pye, H.O.T., Pouliot, G., Adams, P.J., Donahue, N.M., Robinson, A.L., Unspeciated organic emissions from combustion sources and their influence on the secondary organic aerosol budget in the United States. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111, 10473-10478, 2014.

Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Donahue, N.M., Prevot, A.S.H., Zhang, Q., Kroll, J.H., DeCarlo, P.F., Allan, J.D., Coe, H., Ng, N.L., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Grieshop, A.P., Robinson, A.L.,

Duplissy, J., Smith, J.D., Wilson, K.R., Lanz, V.A., Hueglin, C., Sun, Y.L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J.M., Collins, D.R., Cubison, M.J., Dunlea, E.J., Huffman, J.A., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Williams, P.I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Dzepina, K., Kimmel, J.R., Sueper, D., Jayne, J.T., Herndon, S.C., Trimborn, A.M., Williams, L.R., Wood, E.C., Middlebrook, A.M., Kolb, C.E., Baltensperger, U., Worsnop, D.R., Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*, 326, 1525-1529, 2009.

Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A.S.H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R., Baltensperger, U., Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science*, 303, 1659-1662, 2004.

Kalberer, M., Sax, M., Samburova, V., Molecular Size Evolution of Oligomers in Organic Aerosols Collected in Urban Atmospheres and Generated in a Smog Chamber. *Environmental Science & Technology*, 40, 5917-5922, 2006.

Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J., Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053-1123, 2005.

Karydis, V.A., Tsimpidi, A.P., Pandis, S.N., Evaluation of a three-dimensional chemical transport model (PMCAMx) in the eastern United States for all four seasons. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112, D14211, 2007.

Keene, W.C., Pszenny, A.A.P., Maben, J.R., Stevenson, E., Wall, A.C.D., Closure evaluation of size-resolved aerosol pH in the New England coastal atmosphere during summer. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109, 2004.

Kiss, G., Varga, B., Galambos, I., Ganszky, I., Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107, 8339, 2002.

Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Jaoui, M., Edney, E.O., The formation of secondary organic aerosol from the isoprene plus OH reaction in the absence of NO_x. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 6541-6558, 2009.

Kolska, Z., Ruzickaka, V., Gani, R., Estimation of the Enthalpy of Vaporization and the Entropy of Vaporization for Pure Organic Compounds at 298.15 K and at Normal Boiling Temperature by a Group Contribution Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 8436-8454, 2005.

Kraemer, U., Herder, C., Sugiri, D., Strassburger, K., Schikowski, T., Ranft, U., Rathmann, W., Traffic-Related Air Pollution and Incident Type 2 Diabetes: Results from the SALIA Cohort Study. *Environmental Health Perspectives*, 118, 1273-1279, 2010.

- Kroll, J.H., Chan, A.W.H., Ng, N.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Reactions of Semivolatile Organics and Their Effects on Secondary Organic Aerosol Formation. *Environmental Science & Technology*, 41, 3545-3550, 2007.
- Kroll, J.H., Donahue, N.M., Jimenez, J.L., Kessler, S.H., Canagaratna, M.R., Wilson, K.R., Altieri, K.E., Mazzoleni, L.R., Wozniak, A.S., Bluhm, H., Mysak, E.R., Smith, J.D., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol. *Nat Chem*, 3, 133-139, 2011.
- Kroll, J.H., Ng, N.L., Murphy, S.M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene Photooxidation. *Environmental Science & Technology*, 40, 1869-1877, 2006.
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H., Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42, 3593-3624, 2008.
- Kroll, J.H., Smith, J.D., Che, D.L., Kessler, S.H., Worsnop, D.R., Wilson, K.R., Measurement of fragmentation and functionalization pathways in the heterogeneous oxidation of oxidized organic aerosol. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 8005-8014, 2009.
- Kulmala, M., Laaksonen, A., Pirjola, L., Parameterizations for sulfuric acid/water nucleation rates. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103, 8301-8307, 1998.
- Kwok, E.S.C., Atkinson, R., Estimation of Hydroxyl Radical Reaction-Rate Constants for Gas-Phase Organic-Compounds Using a Structure-Reactivity Relationship - an Update. *Atmospheric Environment*, 29, 1685-1695, 1995.
- Lanz, V.A., Alfarra, M.R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Szidat, S., Wehrli, M.N., Wacker, L., Weimer, S., Caseiro, A., Puxbaum, H., Prevot, A.S.H., Source attribution of submicron organic aerosols during wintertime inversions by advanced factor analysis of aerosol mass spectra. *Environmental Science & Technology*, 42, 214-220, 2008.
- Lanz, V.A., Prevot, A.S.H., Alfarra, M.R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P.F., Gianini, M.F.D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C., Baltensperger, U., Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 10453-10471, 2010.
- Lattuati, M., Impact des émissions européennes sur le bilan de l'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'atlantique nord : apport de la modélisation lagrangienne et des mesures en altitude. Paris 6, Paris, France, 1997.
- Lenschow, P., Abraham, H.J., Kutzner, K., Lutz, M., Preuss, J.D., Reichenbacher, W., Some ideas about the sources of PM₁₀. *Atmospheric Environment*, 35, S23-S33, 2001.
- Lim, Y.B., Ziemann, P.J., Effects of Molecular Structure on Aerosol Yields from OH Radical-Initiated Reactions of Linear, Branched, and Cyclic Alkanes in the Presence of NO_x. *Environmental Science & Technology*, 43, 2328-2334, 2009.

- Lipsky, E.M., Robinson, A.L., Effects of Dilution on Fine Particle Mass and Partitioning of Semivolatile Organics in Diesel Exhaust and Wood Smoke. *Environmental Science & Technology*, 40, 155-162, 2006.
- Liu, Y., Siekmann, F., Renard, P., El Zein, A., Salque, G., El Haddad, I., Temime-Roussel, B., Voisin, D., Thissen, R., Monod, A., Oligomer and SOA formation through aqueous phase photooxidation of methacrolein and methyl vinyl ketone. *Atmospheric Environment*, 49, 123-129, 2012.
- Ludwig, J., Klemm, O., Acidity of Size-Fractionated Aerosol-Particles. *Water Air and Soil Pollution*, 49, 35-50, 1990.
- Madronich, S., McKenzie, R.L., Björn, L.O., Caldwell, M.M., Changes in biologically active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 46, 5-19, 1998.
- Matsui, H., Koike, M., Kondo, Y., Takami, A., Fast, J.D., Kanaya, Y., Takigawa, M., Volatility basis-set approach simulation of organic aerosol formation in East Asia: implications for anthropogenic-biogenic interaction and controllable amounts. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 9513-9535, 2014.
- Matsunaga, A., Ziemann, P.J., Gas-Wall Partitioning of Organic Compounds in a Teflon Film Chamber and Potential Effects on Reaction Product and Aerosol Yield Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 44, 881-892, 2010.
- Meier, J., Tegen, I., Heinold, B., Wolke, R., Direct and semi-direct radiative effects of absorbing aerosols in Europe: Results from a regional model. *Geophysical Research Letters*, 39, 5, 2012.
- Menut, L., Bessagnet, B., Khvorostyanov, D., Beekmann, M., Blond, N., Colette, A., Coll, I., Curci, G., Foret, G., Hodzic, A., Mailler, S., Meleux, F., Monge, J.L., Pison, I., Siour, G., Turquety, S., Valari, M., Vautard, R., Vivanco, M.G., CHIMERE 2013: a model for regional atmospheric composition modelling. *Geosci. Model Dev.*, 6, 981-1028, 2013.
- Michoud, V., Kukui, A., Camredon, M., Colomb, A., Borbon, A., Miet, K., Aumont, B., Beekmann, M., Durand-Jolibois, R., Perrier, S., Zapf, P., Siour, G., Ait-Helal, W., Locoge, N., Sauvage, S., Afif, C., Gros, V., Furger, M., Ancellet, G., Doussin, J.F., Radical budget analysis in a suburban European site during the MEGAPOLI summer field campaign. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 11951-11974, 2012.
- Middleton, P., Stockwell, W.R., Carter, W.P.L., Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24, 1107-1133, 1990.
- Miller, K.A., Siscovick, D.S., Sheppard, L., Shepherd, K., Sullivan, J.H., Anderson, G.L., Kaufman, J.D., Long-term exposure to air pollution and incidence of cardiovascular events in women. *New England Journal of Medicine*, 356, 447-458, 2007.
- Molnar, A., Meszaros, E., On the relation between the size and chemical composition of aerosol particles and their optical properties. *Atmospheric Environment*, 35, 5053-5058, 2001.

- Mouchel-Vallon, C., Brauer, P., Camredon, M., Valorso, R., Madronich, S., Herrmann, H., Aumont, B., Explicit modeling of volatile organic compounds partitioning in the atmospheric aqueous phase. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 1023-1037, 2013.
- Moya, M., Pandis, S.N., Jacobson, M.Z., Is the size distribution of urban aerosols determined by thermodynamic equilibrium?: An application to Southern California. *Atmospheric Environment*, 36, 2349-2365, 2002.
- Murphy, B.N., Donahue, N.M., Robinson, A.L., Pandis, S.N., A naming convention for atmospheric organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 5825-5839, 2014.
- Murphy, B.N., Pandis, S.N., Simulating the Formation of Semivolatile Primary and Secondary Organic Aerosol in a Regional Chemical Transport Model. *Environmental Science & Technology*, 43, 4722-4728, 2009.
- Myhre, G., Samset, B.H., Schulz, M., Balkanski, Y., Bauer, S., Bernsten, T.K., Bian, H., Bellouin, N., Chin, M., Diehl, T., Easter, R.C., Feichter, J., Ghan, S.J., Hauglustaine, D., Iversen, T., Kinne, S., Kirkevåg, A., Lamarque, J.F., Lin, G., Liu, X., Lund, M.T., Luo, G., Ma, X., van Noije, T., Penner, J.E., Rasch, P.J., Ruiz, A., Seland, Å., Skeie, R.B., Stier, P., Takemura, T., Tsigaridis, K., Wang, P., Wang, Z., Xu, L., Yu, H., Yu, F., Yoon, J.H., Zhang, K., Zhang, H., Zhou, C., Radiative forcing of the direct aerosol effect from AeroCom Phase II simulations. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 1853-1877, 2013.
- Nannoolal, Y., Rarey, J.r., Ramjugernath, D., Estimation of pure component properties: Part 3. Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions. *Fluid Phase Equilibria*, 269, 117-133, 2008.
- Nenes, A., Pandis, S.N., Pilinis, C., ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic Geochemistry*, 4, 123-152, 1998.
- Ng, N.L., Canagaratna, M.R., Zhang, Q., Jimenez, J.L., Tian, J., Ulbrich, I.M., Kroll, J.H., Docherty, K.S., Chhabra, P.S., Bahreini, R., Murphy, S.M., Seinfeld, J.H., Hildebrandt, L., Donahue, N.M., DeCarlo, P.F., Lanz, V.A., Prevot, A.S.H., Dinar, E., Rudich, Y., Worsnop, D.R., Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4625-4641, 2010.
- Odum, J.R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields. *Environmental Science & Technology*, 30, 2580-2585, 1996.
- Paatero, P., Hopke, P.K., Song, X.-H., Ramadan, Z., Understanding and controlling rotations in factor analytic models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 60, 253-264, 2002.
- Pandis, S.N., Paulson, S.E., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and β -pinene. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25, 997-1008, 1991.
- Pankow, J.F., An Absorption-Model of Gas-Particle Partitioning of Organic-Compounds in the Atmosphere. *Atmospheric Environment*, 28, 185-188, 1994.

- Pankow, J.F., Asher, W.E., SIMPOL.1: a simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2773-2796, 2008.
- Paredes-Miranda, G., Arnott, W.P., Jimenez, J.L., Aiken, A.C., Gaffney, J.S., Marley, N.A., Primary and secondary contributions to aerosol light scattering and absorption in Mexico City during the MILAGRO 2006 campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 3721-3730, 2009.
- Passant, N.R., Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds. Department for Environment, Food & Rural Affairs (DEFRA), Culham, Abingdon, United Kingdom, 2002.
- Petetin, H., Beekmann, M., Sciare, J., Bressi, M., Rosso, A., Sanchez, O., Gherzi, V., A novel model evaluation approach focusing on local and advected contributions to urban PM_{2.5} levels - application to Paris, France. *Geoscientific Model Development*, 7, 1483-1505, 2014.
- Pfrang, C., Shiraiwa, M., and Pöschl, U.: Chemical ageing and transformation of diffusivity in 15 semi-solid multi-component organic aerosol particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 7343–7354, doi:10.5194/acp-11-7343-2011, 2011.
- Prather, M.J., Numerical advection by conservation of second-order moments. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 91, 6671-6681, 1986.
- Presto, A.A., Huff Hartz, K.E., Donahue, N.M., Secondary Organic Aerosol Production from Terpene Ozonolysis. 2. Effect of NO_x Concentration. *Environmental Science & Technology*, 39, 7046-7054, 2005.
- Presto, A.A., Miracolo, M.A., Donahue, N.M., Robinson, A.L., Secondary Organic Aerosol Formation from High-NO_x Photo-Oxidation of Low Volatility Precursors: n-Alkanes. *Environmental Science & Technology*, 44, 2029-2034, 2010.
- Pun, B.K., Development and initial application of the sesquiversion of MADRID. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113, 10, 2008.
- Pun, B.K., Griffin, R.J., Seigneur, C., Seinfeld, J.H., Secondary organic aerosol 2. Thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107, 4333, 2002.
- Pun, B.K., Seigneur, C., Investigative modeling of new pathways for secondary organic aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2199-2216, 2007.
- Pun, B.K., Seigneur, C., Lohman, K., Modeling secondary organic aerosol formation via multiphase partitioning with molecular data. *Environmental Science & Technology*, 40, 4722-4731, 2006.
- Raaschou-Nielsen, O., Sorensen, M., Ketzel, M., Hertel, O., Loft, S., Tjønneland, A., Overvad, K., Andersen, Z.J., Long-term exposure to traffic-related air pollution and diabetes-associated mortality: a cohort study. *Diabetologia*, 56, 36-46, 2013.

Raventos-Duran, T., Camredon, M., Valorso, R., Mouchel-Vallon, C., Aumont, B., Structure-activity relationships to estimate the effective Henry's law constants of organics of atmospheric interest. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7643-7654, 2010.

Renard, P., Siekmann, F., Gandolfo, A., Socorro, J., Salque, G., Ravier, S., Quivet, E., Clément, J.L., Traikia, M., Delort, A.M., Voisin, D., Vuitton, V., Thissen, R., Monod, A., Radical mechanisms of methyl vinyl ketone oligomerization through aqueous phase OH-oxidation: on the paradoxical role of dissolved molecular oxygen. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 6473-6491, 2013.

Renard, P., Siekmann, F., Salque, G., Demelas, C., Coulomb, B., Vassalo, L., Ravier, S., Temime-Roussel, B., Voisin, D., Monod, A., Aqueous-phase oligomerization of methyl vinyl ketone through photooxidation - Part 1: Aging processes of oligomers. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 21-35, 2015.

REVIHAAP, Review of evidence on health aspects of air pollution - Final technical report, 2013.

Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M.K., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Grieshop, A.P., Lane, T.E., Pierce, J.R., Pandis, S.N., Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging. *Science*, 315, 1259-1262, 2007.

Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks. *Environmental Science & Technology*, 33, 1578-1587, 1999.

Schmidt, H., Derognat, C., Vautard, R., Beekmann, M., A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. *Atmospheric Environment*, 35, 6277-6297, 2001.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 1st ed. Wiley-Interscience, New Jersey, U.S.A, 1998.

Shiraiwa, M., Zuend, A., Bertram, A. K., Seinfeld, J. H., Gas-particle partitioning of atmospheric aerosols: interplay of physical state, non-ideal mixing and morphology, *Physical Chemistry Chemical Physics*, DOI: 10.1039/c3cp51595h, 2013.

Shiraiwa, M., Pfrang, C., Koop, T., Pöschl, U., Kinetic multi-layer model of gas-particle interactions in aerosols and clouds (KM-GAP): linking condensation, evaporation and chemical reactions of organics, oxidant and water, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 2777-2794, 2012.

Shiraiwa, M., Ammann, M., Koop, T., and Pöschl, U.: Gas uptake and chemical aging of semisolid organic aerosol particles, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108, 11003–11008, 30 doi:10.1073/pnas.1103045108, 2011.

Shrivastava, M., Fast, J., Easter, R., Gustafson Jr, W.I., Zaveri, R.A., Jimenez, J.L., Saide, P., Hodzic, A., Modeling organic aerosols in a megacity: comparison of simple and complex representations of the volatility basis set approach. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6639-6662, 2011.

- Shrivastava, M.K., Lane, T.E., Donahue, N.M., Pandis, S.N., Robinson, A.L., Effects of gas particle partitioning and aging of primary emissions on urban and regional organic aerosol concentrations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113, D18301, 2008.
- Shrivastava, M.K., Lipsky, E.M., Stanier, C.O., Robinson, A.L., Modeling semivolatile organic aerosol mass emissions from combustion systems. *Environmental Science & Technology*, 40, 2671-2677, 2006.
- Skamarock, W.C., Klemp, J.B., A time-split nonhydrostatic atmospheric model for weather research and forecasting applications. *Journal of Computational Physics*, 227, 3465-3485, 2008.
- Stier, P., Seinfeld, J.H., Kinne, S., Boucher, O., Aerosol absorption and radiative forcing. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5237-5261, 2007.
- Stohl, A., Haimberger, L., Scheele, M.P., Wernli, H., An intercomparison of results from three trajectory models. *Meteorological Applications*, 8, 127-135, 2001.
- Surratt, J.D., Murphy, S.M., Kroll, J.H., Ng, N.L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110, 9665-9690, 2006.
- Suzuki, T., Ohtaguchi, K., Koide, K., Application of Principal Components-Analysis to Calculate Henry Constant from Molecular-Structure. *Computers & Chemistry*, 16, 41-52, 1992.
- Tolocka, M.P., Jang, M., Ginter, J.M., Cox, F.J., Kamens, R.M., Johnston, M.V., Formation of Oligomers in Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science & Technology*, 38, 1428-1434, 2004.
- Troen, I., Mahrt, L., A Simple-Model of the Atmospheric Boundary-Layer - Sensitivity to Surface Evaporation. *Boundary-Layer Meteorology*, 37, 129-148, 1986.
- Trump, E.R., Donahue, N.M., Oligomer formation within secondary organic aerosols: equilibrium and dynamic considerations. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 3691-3701, 2014.
- Tsyro, S., First estimates of the effect of aerosol dynamics in the calculation of PM₁₀ and PM_{2.5}. EMEP/MSC-W, Oslo, Norway, 2002.
- Turpin, B.J., Lim, H.J., Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology*, 35, 602-610, 2001.
- Twomey, S., Pollution and the planetary albedo. *Atmospheric Environment* (1967), 8, 1251-1256, 1974.
- Vaden, T. D., Imre, D., Beranek, J., Shrivastava, M., and Zelenyuk, A.: Evaporation kinetics and phase of laboratory and ambient secondary organic aerosol, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108, 5 2190–2195, doi:10.1073/pnas.1013391108, 2011.

Valorso, R., Développement et évaluation d'un modèle explicite de formation d'aérosols organiques secondaires : sensibilité aux paramètres physico-chimiques. Paris Est (UPE), Créteil, France, 2011.

Valorso, R., Aumont, B., Camredon, M., Raventos-Duran, T., Mouchel-Vallon, C., Ng, N.L., Seinfeld, J.H., Lee-Taylor, J., Madronich, S., Explicit modelling of SOA formation from α -pinene photooxidation: sensitivity to vapour pressure estimation. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6895-6910, 2011.

van Leer, B., Towards the ultimate conservative difference scheme. V. A second-order sequel to Godunov's method. *Journal of Computational Physics*, 32, 101-136, 1979.

Vautard, R., Beekmann, M., Roux, J., Gombert, D., Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area. *Atmospheric Environment*, 35, 2449-2461, 2001.

Virtanen, A., Joutsensaari, J., Koop, T., Kannosto, J., Yli-Pirila, P., Leskinen, J., Makela, J.M., Holopainen, J.K., Poschl, U., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Laaksonen, A., An amorphous solid state of biogenic secondary organic aerosol particles. *Nature*, 467, 824-827, 2010.

Volkamer, R., Jimenez, J.L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L.T., Worsnop, D.R., Molina, M.J., Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophysical Research Letters*, 33, 4, 2006.

Wang, L., Khalizov, A.F., Zheng, J., Xu, W., Ma, Y., Lal, V., Zhang, R.Y., Atmospheric nanoparticles formed from heterogeneous reactions of organics. *Nature Geoscience*, 3, 238-242, 2010.

Wesely, M.L., Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmospheric Environment* (1967), 23, 1293-1304, 1989.

Xue, J., Lau, A.K.H., Yu, J.Z., A study of acidity on PM(2.5) in Hong Kong using online ionic chemical composition measurements. *Atmospheric Environment*, 45, 7081-7088, 2011.

Zhang, K.M., Wexler, A.S., Evolution of particle number distribution near roadways - Part I: analysis of aerosol dynamics and its implications for engine emission measurement. *Atmospheric Environment*, 38, 6643-6653, 2004.

Zhang, Q., Simulation de la matière particulaire dans la région parisienne, en particulier de l'aérosol organique. Paris Diderot, Créteil, France, 2012.

Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M.R., Takami, A., Middlebrook, A.M., Sun, Y.L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P.F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J.T., Miyoshi, T., Shimono, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R.J., Rautiainen, J., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Worsnop, D.R., Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophysical Research Letters*, 34, 6, 2007a.

Zhang, Q.J., Beekmann, M., Drewnick, F., Freutel, F., Schneider, J., Crippa, M., Prevot, A.S.H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Gros, V., Borbon, A., Colomb, A., Michoud,

V., Doussin, J.F., van der Gon, H.A.C.D., Haeffelin, M., Dupont, J.C., Siour, G., Petetin, H., Bessagnet, B., Pandis, S.N., Hodzic, A., Sanchez, O., Honore, C., Perrussel, O., Formation of organic aerosol in the Paris region during the MEGAPOLI summer campaign: evaluation of the volatility-basis-set approach within the CHIMERE model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 5767-5790, 2013.

Zhang, Y., Huang, J.-P., Henze, D.K., Seinfeld, J.H.C.D., Role of isoprene in secondary organic aerosol formation on a regional scale. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112, 2007b.

Annexes

Annexe A

Afin d'identifier la constante (qui intervient uniquement à partir de la deuxième génération) cinétique la plus adaptée afin de reproduire le vieillissement photochimique de l'aérosol organique des tests de sensibilité ont été conduit pour 5 constantes cinétiques différentes : [1.10-11 2.10-11 3.10-11 4.10-11 5.10-11] molec.cm⁻³.s⁻¹.

Dodécane			
$k = 1.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	88.6	83.9
	2	38.8	38.8
	3	16.0	8.5
	4	12.7	4.7
2	1	82.6	74.2
	2	22.3	12.9
	3	7.3	2.8
	4	4.8	2.8
$k = 2.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	88.6	83.9
	2	59.8	55.4
	3	37.7	30.0
	4	17.3	8.5
2	1	82.6	74.2
	2	50.2	55.4
	3	19.7	10.1
	4	17.3	8.4

Dodécane			
$k = 3.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	88.6	83.9
	2	69.1	63.9
	3	51.6	48.1
	4	37.5	27.2
2	1	82.6	74.2
	2	69.1	50.0
	3	39.5	26.7
	4	32.4	10.8
$k = 4.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	88.6	83.9
	2	74.0	68.7
	3	60.2	55.6
	4	48.4	41.3
2	1	82.6	74.2
	2	66.6	56.2
	3	50.3	38.7
	4	45.3	22.1
$k = 5.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	88.6	83.9
	2	76.9	71.7
	3	65.7	60.7
	4	55.4	50.1
2	1	82.6	74.2
	2	69.9	71.7
	3	57.4	58.7
	4	44.0	46.2

Hexadécane			
$k = 1.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	45.2	56.0
	2	10.3	32.8
	3	6.7	20.1
	4	6.4	19.6
2	1	44.4	49.7
	2	9.6	7.1
	3	1.6	5.5
	4	1.6	5.5
$k = 2.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	45.2	56.0
	2	20.8	24.9
	3	7.5	6.9
	4	3.9	5.2
2	1	44.4	49.7
	2	17.3	15.9
	3	5.6	3.8
	4	3.2	0.7
$k = 3.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	45.2	56.0
	2	25.7	32.0
	3	17.3	10.8
	4	7.0	9.3
2	1	44.4	49.7
	2	25.7	27.8
	3	13.2	5.2
	4	6.8	9.4

Hexadécane			
$k = 4.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	45.2	56.0
	2	30.4	36.6
	3	24.2	20.4
	4	18.5	8.5
2	1	44.4	49.7
	2	30.4	25.3
	3	20.4	15.2
	4	5.5	8.5
$k = 5.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	45.2	56.0
	2	28.6	55.3
	3	21.4	27.2
	4	14.3	26.4
2	1	44.4	49.7
	2	25.3	38.6
	3	20.3	12.7
	4	6.5	10.2

Eicosane			
$k = 1.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	21.6	28.3
	2	12.6	17.4
	3	11.9	13.9
	4	11.9	13.9
2	1	21.6	26.1
	2	2.1	6.0
	3	2.1	5.7
	4	2.0	13.3
$k = 2.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	21.6	28.3
	2	4.2	7.1
	3	3.4	6.2
	4	3.3	5.6
2	1	21.6	26.1
	2	3.3	2.4
	3	1.5	2.3
	4	1.4	2.1
$k = 3.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	21.6	28.3
	2	6.4	6.7
	3	5.7	4.8
	4	2.6	4.7
2	1	21.6	26.1
	2	6.1	6.0
	3	1.7	1.2
	4	1.7	1.0

Eicosane			
$k = 4.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	21.6	28.2
	2	8.6	11.4
	3	6.2	5.1
	4	2.5	5.1
2	1	21.6	26.1
	2	6.5	9.1
	3	2.0	2.1
	4	1.7	0.9
$k = 5.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	21.6	28.2
	2	10.0	14.1
	3	4.9	3.6
	4	3.4	3.3
2	1	21.6	26.1
	2	10.0	12.3
	3	3.0	2.9
	4	2.6	1.7

Tétracosane			
$k = 1.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	6.6	4.7
	2	2.1	3.3
	3	1.7	2.5
	4	1.7	2.5
2	1	6.6	4.4
	2	3.3	1.4
	3	0.5	1.1
	4	1.7	1.1
$k = 2.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	6.6	4.7
	2	2.1	2.5
	3	1.2	2.0
	4	1.2	1.8
2	1	6.6	4.4
	2	0.4	2.5
	3	0.4	0.8
	4	0.4	0.7
$k = 3.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	6.6	4.7
	2	0.8	1.8
	3	0.6	1.6
	4	0.5	1.5
2	1	6.6	4.4
	2	0.8	0.7
	3	0.4	1.1
	4	0.4	0.7

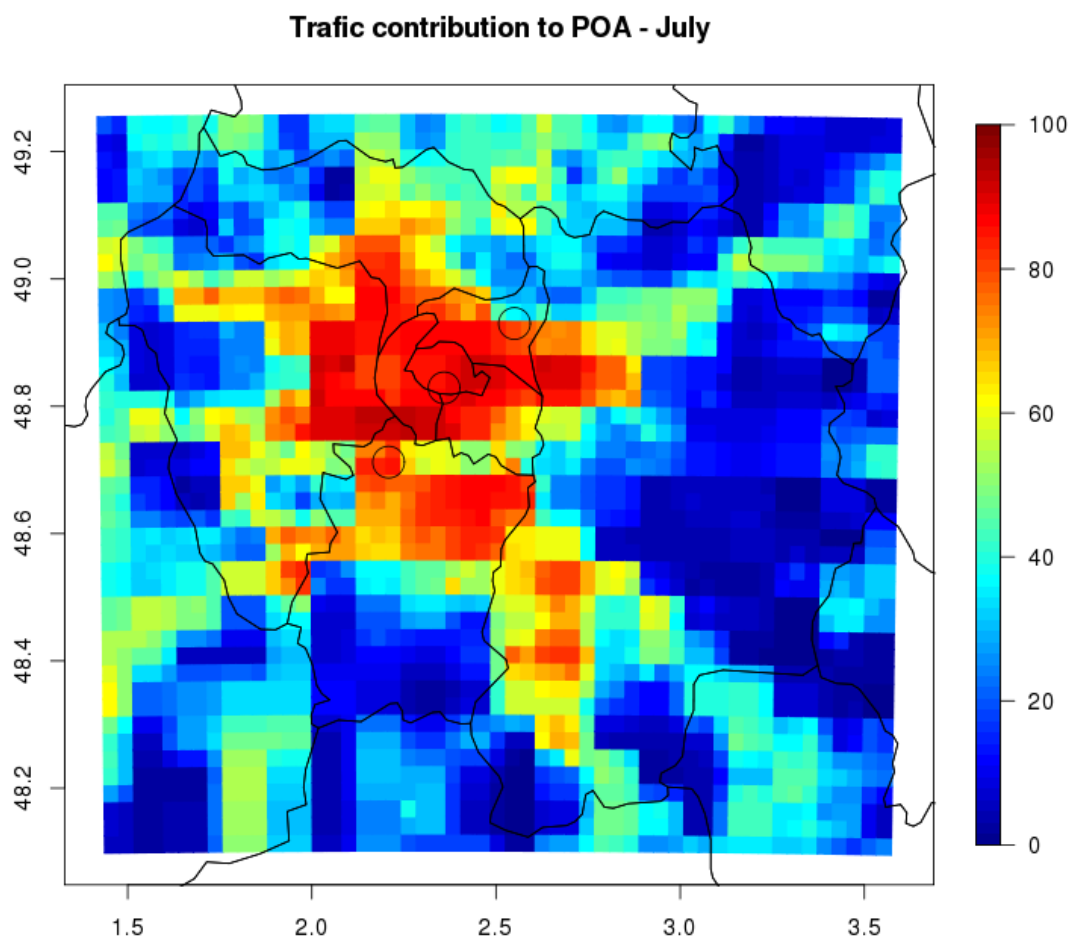
Tétracosane			
$k = 4.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	6.6	1.4
	2	0.7	1.4
	3	2.3	1.4
	4	0.5	4.4
2	1	6.6	1.4
	2	0.5	0.6
	3	0.5	1.4
	4	0.4	1.4
$k = 5.10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$			
Nombre de produits	Nombre de générations	Bas-NOx - NRMSE	Fort-NOx - NRMSE
1	1	6.6	4.7
	2	1.2	1.6
	3	1.5	1.3
	4	0.5	1.2
2	1	6.6	4.4
	2	0.7	0.7
	3	0.5	0.9
	4	0.5	1.3

Annexe B

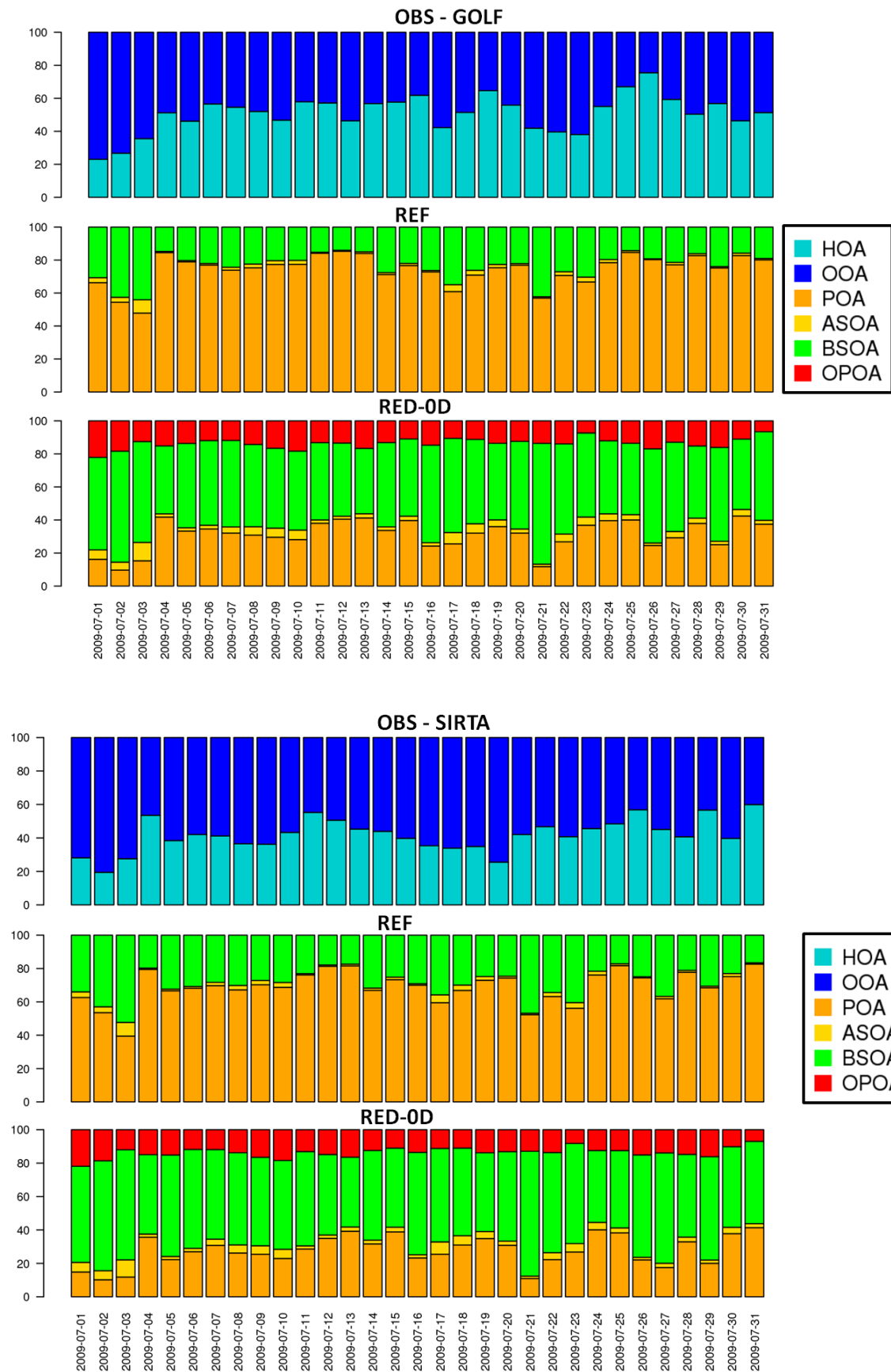
Espèces primaires ajoutées	Pression de vapeur saturante (atm)	Enthalpie de vaporisation (kJ.mol ⁻¹)
C ₁₂ H ₂₆	10 ^{-3.9}	61
C ₁₆ H ₃₄	10 ^{-5.3}	82
C ₂₀ H ₄₂	10 ^{-6.9}	102
C ₂₄ H ₅₀	10 ^{-8.6}	127
C ₃₈ H ₅₈	10 ^{-10.3}	151
Espèces secondaires ajoutées	Pression de vapeur saturante (atm)	Enthalpie de vaporisation (kJ.mol ⁻¹)
DODLA ₁	9,77.10 ⁻⁶	80
DODLB ₁	6,10.10 ⁻⁹	80
DODLA ₂	9,77.10 ⁻⁶	100
DODLB ₂	4,71.10 ⁻¹¹	100
DODLA ₃	4,60.10 ⁻¹¹	120
DODLB ₃	4,04.10 ⁻¹³	120
DODLA ₄	1,43.10 ⁻¹⁰	140
DODLB ₄	9,77.10 ⁻⁶	140
DODHA ₁	1,67.10 ⁻⁸	80
DODHA ₂	7,06.10 ⁻¹¹	100
DODHA ₃	1,40.10 ⁻¹²	120
DODHA ₄	5,70.10 ⁻¹³	140
HEXLA ₁	1,02.10 ⁻⁹	100
HEXLA ₂	4,95.10 ⁻¹¹	120
HEXLA ₃	5,63.10 ⁻¹²	140
HEXLA ₄	2,05.10 ⁻¹³	160
HEXHA ₁	8,02.10 ⁻⁹	100
HEXHB ₁	2,19.10 ⁻¹³	100
HEXHA ₂	4,55.10 ⁻¹¹	120
HEXHB ₂	1,02.10 ⁻¹¹	120
HEXHA ₃	2,34.10 ⁻¹²	140
HEXHB ₃	9,77.10 ⁻⁶	140
EICLA ₁	1,79.10 ⁻¹⁰	120
EICLA ₂	2,12.10 ⁻¹³	140
EICHA ₁	7,91.10 ⁻¹²	120
EICHB ₁	9,63.10 ⁻¹⁰	120
EICHA ₂	6,38.10 ⁻¹³	140
EICHB ₂	1,94.10 ⁻¹⁴	140
TETLA ₁	1,83.10 ⁻¹²	140
TETLA ₂	1,07.10 ⁻¹³	160
TETHA ₁	7,73.10 ⁻¹³	140
OCTA ₁	9,77.10 ⁻¹⁶	160

Annexe C

Contribution des émissions du secteur trafic aux émissions totales de primaires organiques pour le mois de Juillet. Les trois cercles indiquant la localisation géographique des stations.

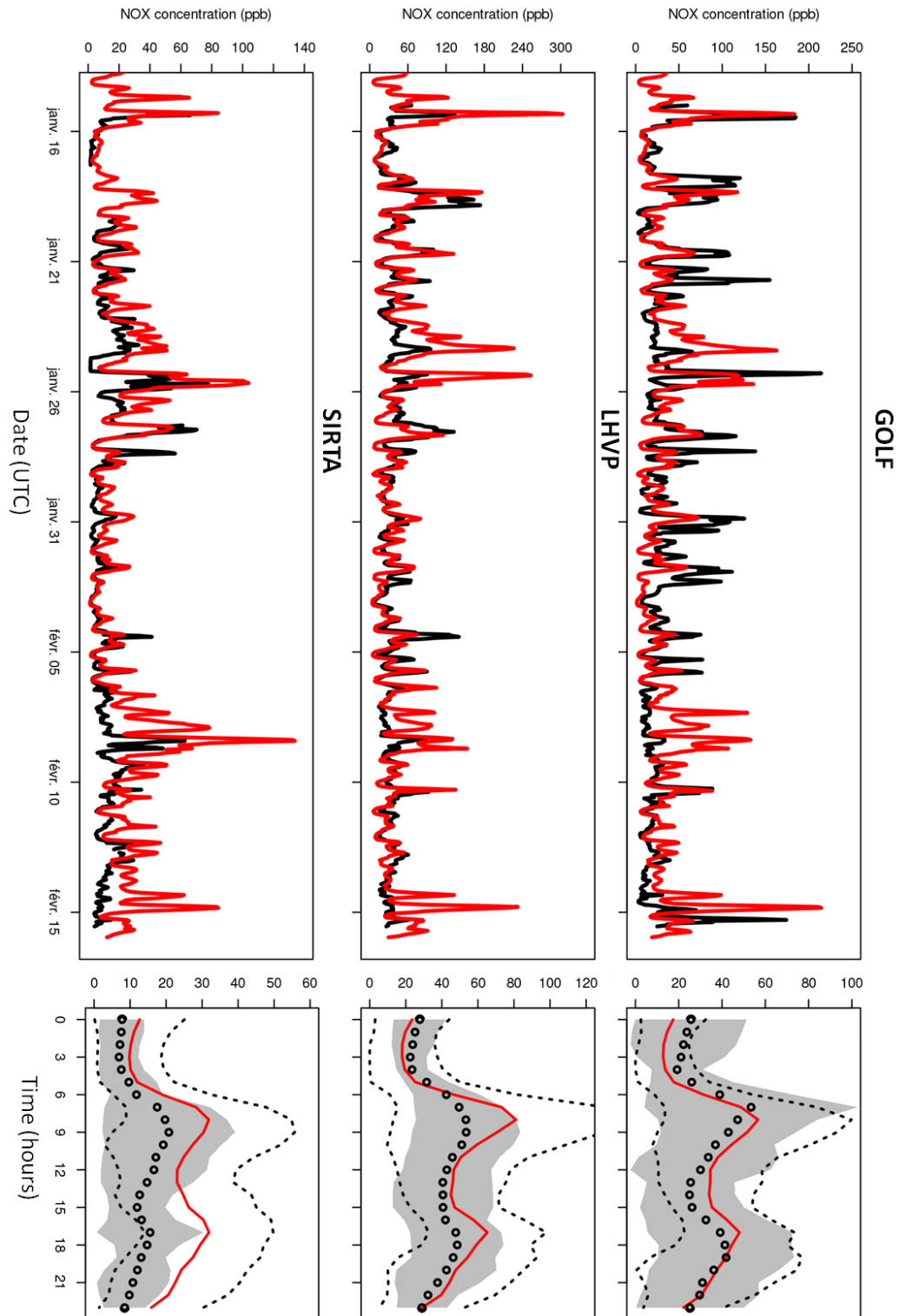


Annexe D



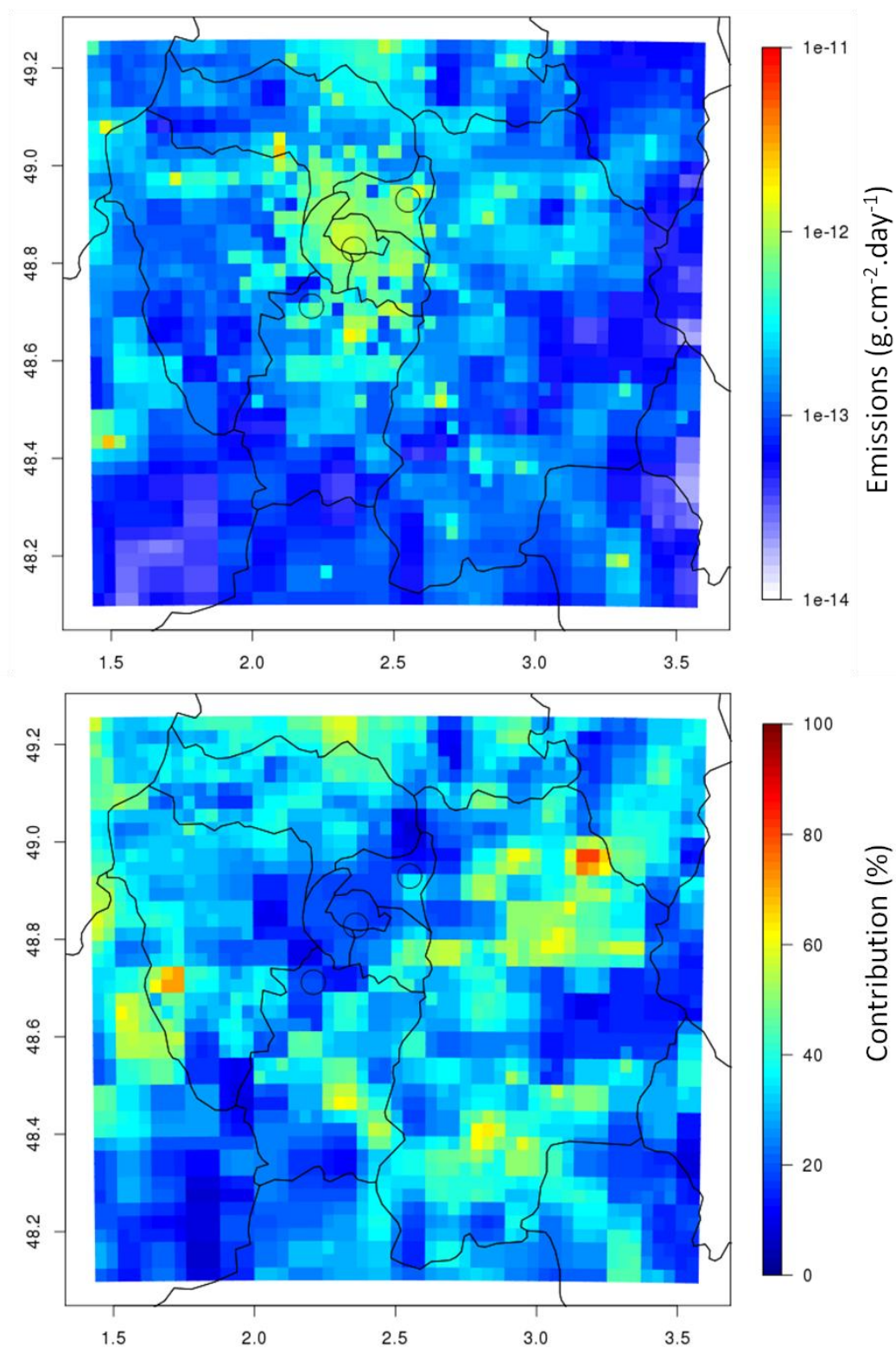
Annexe E

Evolution horaire et évolution journalière moyenne des concentrations de NO_x durant la période estivale, pour les 3 stations de mesures (GOLF, LHVP et SIRTa). Les points noirs représentent les données d'observations et la ligne rouge la simulation de référence du modèle CHIMERE. La zone grisée et la zone encadré par des lignes pointillées représentent respectivement l'écart-type associé aux mesures et aux modèles.



Annexe F

Emissions et contribution aux émissions totales du secteur associé au chauffage résidentiel, tertiaire, commercial aux émissions d'aérosols organiques primaires pour le mois de Décembre. Toutefois d'après l'inventaire Airparif le chauffage résidentiel représente près de 95% de ces émissions. Les trois cercles indiquant la localisation géographique des stations.



Modélisation de l'aérosol organique - Impact sur la pollution longue-distance en Europe

La pollution particulaire recouvre de nombreux enjeux sanitaires et climatiques en Europe et dans le monde. Les aérosols organiques, qui représentent une fraction importante de la pollution particulaire, sont une matière complexe, émise directement sous forme condensée ou résultant de l'oxydation d'un très grand nombre de composés organiques volatiles dans l'atmosphère. En raison de la grande variété de ses sources d'émissions, qu'elles soient d'origine biogénique ou anthropique, la composition et les processus de formation et de vieillissement chimique des aérosols organiques restent aujourd'hui associés à de nombreuses interrogations. L'observation sur le terrain de la formation de la matière organique et de son évolution au sein des masses d'air étant difficile à mettre en œuvre, la modélisation reste un outil complémentaire indispensable pour simuler l'aérosol organique et suivre son transport sur de longues distances. C'est pourquoi ces travaux se sont attachés dans un premier temps à identifier les processus majeurs gouvernant aussi bien la formation que le vieillissement photochimique de la fraction organique des particules. En se basant sur une méthodologie innovante, un schéma chimique opérationnel dédié à l'émission et à l'oxydation de composés semi-volatiles a été développé pour les modèles de qualité de l'air. Son implémentation et son évaluation au sein du modèle CHIMERE a été réalisée par confrontation aux données des campagnes estivales et hivernales de la campagne MEGAPOLI. Enfin ces travaux se sont également attachés à implémenter dans CHIMERE et à discuter des mécanismes d'oligomérisation des composés organiques en phase condensée, phénomène qui est aujourd'hui reconnu comme l'un des processus majeur du vieillissement de l'aérosol organique.

Organic aerosols modeling - Impact on long-range transport pollution in Europe

Nowadays, particular pollution is at the center of many environmental concerns because of its health effects and of its interactions with climate issues. Organic aerosols represent an important part of particulate matter. They can be directly emitted as particulate matter or results from the oxidation of many different volatile organic compounds in the atmosphere. Owing to the large variety of its biogenic and anthropogenic emission sources, organic aerosol composition as well as its formation and chemical aging processes are still questioning. Field observations of organic aerosol aging and transport are quite complex to set up. This is why modeling tools remain a necessary complementary approach to describe the formation and long-range transport of the organic fraction of particulate matter. For these reasons, this work focused on the identification and the simulation of some of the main processes controlling the formation and photochemical aging of organic aerosols. Based on an innovating approach, we developed an operational chemical scheme for air quality models dedicated to the simulation of semi-volatile primary compound emission and oxidation. Its implementation and its evaluation in the CHIMERE model have been conducted through a comparison with the summer and winter MEGAPOLI campaign database. In parallel, one objective of this work was to implement oligomerization processes in our model, since it is now recognized that this process is one major pathway for organic aerosol aging.